



**Университет
“Проф. д-р Асен Златаров”
Бургас**

**Assen Zlatarov University
Burgas, Bulgaria**



**ГОДИШНИК
ANNUAL**

ТОМ XLIV, КНИГА 1, 2015

ТЕХНИЧЕСКИ И ПРИРОДНИ НАУКИ

VOLUME XLIV, BOOK 1, 2015

TECHNICAL AND NATURAL SCIENCES



**УНИВЕРСИТЕТ
„ПРОФ. Д-Р АСЕН ЗЛАТАРОВ“ – БУРГАС**

ГОДИШНИК

ТОМ XLIV, КНИГА 1, 2015

ТЕХНИЧЕСКИ И ПРИРОДНИ НАУКИ

**ASSEN ZLATAROV UNIVERSITY
BURGAS, BULGARIA**

ANNUAL

Vol. XLIV, BOOK 1, 2015

TECHNICAL AND NATURAL SCIENCES



БУРГАС • 2015 • BURGAS

РЕДАКЦИОННА КОЛЕГИЯ

проф. д-н Маргарита Терзиева (главен редактор)
проф. д-р Валентина Терентиева (Красноярск, Русия)
доц. д-р Пенка Пеева
проф. д-р Заур Заврумов (Пятигорск, Русия)
проф. д-р Марина Янич (Ниш, Сърбия)
проф. д-н Любомир Влаев
проф. Йордан Ников (Лил, Франция)
гл. ас. Иван Соколов

Технически сътрудник: инж. Илиана Ишмериева

Университет „Проф. д-р Асен Златаров“ – Бургас
Годишник, т. XLIV , кн. 1, 2015 г.
ISSN 1312-1359

Assen Zlatarov University
Burgas 8010, Bulgaria

Том XLIV. Книга 1. Съдържание

<i>Иван Георгиев</i>	Изчисляване на реални функции с рудиментарни оператори <i>Рецензент: проф. д-р Г. Панайотова</i>	9
<i>Румяна Янкова</i>	Квантовохимично изследване на БИС (2-аминотиазол) дибромоцинк (II) <i>Рецензент: доц. д-р Св. Желева</i>	15
<i>Виктория Трифонова, Севдалина Турманова, Емилия Иванова, Красимир Василев</i>	Геометрична оптимизация на мономерни фрагменти от молибденови комплекси с квантовохимични методи <i>Рецензент: доц. д-р Д. Кирякова</i>	20
<i>Ления Гонсалвеш, Мариана Тавлиева, Веляна Георгиева, Любомир Влаев</i>	Пресмятане разпределението на обема на порите по размер на адсорбенти и хетерогенни катализатори <i>Рецензент: доц. д-р М. Великова</i>	26
<i>Ления Гонсалвеш, Мариана Тавлиева, Веляна Георгиева, Любомир Влаев</i>	Охарактеризиране пористата структура на адсорбенти и хетерогенни катализатори <i>Рецензент: доц. д-р М. Великова</i>	31
<i>Красимира Станчева, Виктория Трифонова</i>	Спектрофотометрично определяне на арсен (V), използвайки фуксин като нов реагент <i>Рецензент: доц. д-р И. Марковска</i>	36
<i>Благовеста Мидюрова, Мария Димова – Тодорова, Тодорка Панайотова</i>	Частична йонообменна деминерализация на природни води <i>Рецензент: доц. д-р Н. Димитрова</i>	40
<i>Милена Митева, Сийка Иванова, Стойко Петров, Даринка Христова</i>	Получаване и охарактеризиране на мембарни от разтвори на полиакрилонитрил/ацеталиран поливинилол алкохол <i>Рецензент: доц. д-р К. Габровска</i>	44
<i>Валентин Ненов, Богдан Бонев, Ильдар Шайхиев, Владислав Дряхлов, Гулназ Сафина, Алсу Назмиева</i>	Обработка на отпадни води от производството на зехтин чрез използване на мембрани, преработени с коронен заряд <i>Рецензент: доц. д-р Х. Йеменджиев</i>	48
<i>Антон Паличев, Йорданка Ташева, Тодор Паличев</i>	Изследване поведението на нови оксигенатни смеси <i>Рецензент: доц. д-р Яна Колева</i>	53
<i>Галина Григорова</i>	Вариант на процедура за верификация на метод за определяне на водно съдържание в пчелен мед <i>Рецензент: проф. д-р Ц. Годжевъргова</i>	57
<i>Димитър Русев, Стоян Тенчев</i>	Изследване хидродинамиката на работни и направляващи лопатки за турбини, работещи с малки дебити на топлоносителя <i>Рецензент: проф. д-р Ж. Стефанов</i>	61
<i>Васил Иванов, Ивайло Стоянов</i>	Изследване нивото на пулсации на инвертор DC/DC от понижаващ вид <i>Рецензент: доц. д-р С. Пацов</i>	66

<i>Магдалена Дюлгерова</i>	Използване на CAD системи в инженерното образование като възможност за интерактивно обучение <i>Рецензент: доц. д-р Н. Симеонова</i>	70
<i>Станислав Симеонов, Нели Симеонова, Асен Илиев</i>	Йерархично планиране на системи реално време на база многоядрени конфигурации за персонални компютри <i>Рецензент: доц. д-р С. Сотиров</i>	75
<i>Ивайло Беловски, Йордан Георгиев, Анатолий Александров</i>	Многофункционална термоелектрическа система <i>Рецензент: доц. д-р П. Рахнев</i>	80
<i>Жулиета Едрева, Юлиян Петров, Станчо Едрев Диана Илиева</i>	Място на удара при пътно транспортно произшествие <i>Рецензент: доц. д-р Д. Хлебарски</i>	84
<i>Диана Илиева</i>	Анкетно изследване на нуждите и зависимостта на незрящите хора от оптоелектронни средства за защита <i>Рецензент: доц. д-р Й. Николова</i>	89
<i>Диана Илиева</i>	Изграждане на изследователска стратегия за проучване на нуждите и зависимостта на незрящите хора от оптоелектронни средства за защита <i>Рецензент: доц. д-р Н. Атанасов</i>	93
<i>Диана Инджелиева</i>	Технологични възможности за подобряване структурно-механичните свойства на нискофункционални месни суровини чрез бактериален ензимен препарат <i>Рецензент: проф. д-н Ц. Годжевъргова</i>	98
<i>Диана Инджелиева</i>	Подобряване качествените показатели на трайни колбаси чрез прилагане на протеолитичен ензимен препарат <i>Рецензент: проф. д-н Л. Влаев</i>	102

Volume XLIV (I). Contents

<i>Ivan Georgiev</i>	Computing Real Functions with Rudimentary Operators	9
<i>Rumyana Yankova</i>	Quantum Chemical Study of Bis(2-Aminothiazole) Dibromozinc(II)	15
<i>Victoria Trifonova, Sevdalina Turmanova, Emilya Ivanova, Krassimir Vassilev</i>	Geometric Optimization of Monomer Fragments of Molybdenum Complexes by Quantum Methods	20
<i>Lenia Gonsalvesh, Mariana Tavlieva, Velyana Georgieva, Lyubomir Vlaev</i>	Calculation of Pore Size Distribution of Adsorbents and Heterogeneous Catalysts	26
<i>Lenia Gonsalvesh, Mariana Tavlieva, Velyana Georgieva, Lyubomir Vlaev</i>	Characterization of the Pore Structure of Adsorbents and Heterogeneous Catalysts	31
<i>Krasimira Stancheva, Viktoria Trifonova</i>	Spectrophotometric Determination of Arsenic (V) Using Fuchisine as New Reagent	36
<i>Blagovesta Midyurova, Maria Dimova – Todorova, Todorka Panayotova</i>	Partial Ion Exchange Demineralization of Natural Waters	40
<i>Milena Miteva, Sijka Ivanova, Stoiko Petrov, Darinka Christova</i>	Preparation and Characterization Of Membranes from Solutions of Polyacrylonitrile and Polyvinyl Alcohol Acetalisation	44
<i>Valentin Nenov, Bogdan Bonev, Ildar Shaikhiev, Vladislav Dryakhlov, Gulnaz Safina, Alsu Nazmieva</i>	Effluent Treatment of Olive Oil Production Using Membranes Processed in the Field of Corona Discharge	48
<i>Anton Palichev, Yordanka Tasheva, Todor Palichev</i>	Investigation of Behavior of Novel Oxygenated Blends	53
<i>Galina Grigorova</i>	Option of Verification of a Method for Determination of Water Content in Honey	57
<i>Dimitar Rusev, Stoian Tenchev</i>	Study of the Hydrodynamics of Runner and Guide Vanes for Turbines Working with Small Flow of Coolant	61
<i>Vasil Ivanov, Ivaylo Stoyanov</i>	Study of the Ripple Pulse Level of Lowering Type Energy Converter	66
<i>Magdalena Dyulgerova</i>	Use of Cad Systems in Engineering Education as Elements of Interactive Learning	70
<i>Stanislav Simeonov, Neli Simeonova, Assen Iliev</i>	Hierarchical Scheduling for Real-Time Systems Based on Multicore Configurations for PCs	75
<i>Ivaylo Belovski, Jordan Georgiev, Anatoliy Aleksandrov</i>	Multifunctional Thermoelectric System	80

<i>Julieta Edreva, Yulian Petrov, Stancho Edrev Diana Ilieva</i>	Point of Impact in Motor Vehicle Accidents	84
<i>Diana Ilieva</i>	Survey of the Needs and Dependence of Blind People on Optoelectronic Remedies	89
<i>Diana Ilieva</i>	Building a Research Strategy to Study the Needs and Dependence of Blind People on Optoelectronic Remedies	93
<i>Diana Indzhelieva</i>	Technological Means for Improvement of the Structural and Mechanical Properties of Low Functional Meat by Bacterial Enzyme Preparation	98
<i>Diana Indzhelieva</i>	Improving the Quality Indicators of Durable Sausages by Applying Proteolytic Enzyme Preparation	102

АКАДЕМИЧНО ИЗДАНИЕ С ПОЛОВИНВЕКОВЕН ЮБИЛЕЙ

На 27 май 1965 г. е подписан за печат том първи от Годишника на Химико-технологическия институт в Бургас, предвиден в издателския план на издателство „Техника” в София за 1964 г. Официалният надпис е датиран за същата 1964 година, като надписите са на

български и немски език. Редакционната колегия включва: проф. Ал. Липчински – отговорен редактор, доц. Ив. Младенов и инж. П. Минков. Годишникът е в тираж 540 екземпляра. Той има обем от 150 стандартни страници и следното съдържание:

Автор/и	Заглавие	Страници: от - до	Езици на резюметата	Бр. източници
<i>Ив. Младенов, П.Николински, В. Мирчева</i>	Върху структурата и свойствата на хлоркаучука, получен от вулканизат. Съобщение първо	1-8	руски, английски	5
<i>Ив. Младенов, С. Иванова</i>	Върху съвместимостта на хлорсулфориран полиетилен (ХСПЕ) , естествен каучук (ЕК) и бутадиенстиролов каучук (БСК)	9-12	руски, френски	5
<i>Вл. Кабаиванов, М. Натов</i>	Върху очистването на полиетилен, получен при ниско налягане	13-19	руски, немски	10
<i>А. Липчински М. Джонейди, И. Кулев</i>	Количествено определяне на талий в <i>Emplastrum thalii</i> по метода на окислителна вътрешна електролиза	21-29	руски, немски	7
<i>А. Липчински</i>	Дробна реакция за бариеви йони	31-36	руски, немски	14
<i>И. Кулев</i>	Количествено определяне на талий в промишлени обекти по метода на окислителна външна електролиза	37-42	руски, немски	12
<i>Цв. Обретенов</i>	Адсорбционно извличене на етилен и пропан от изкуствени смеси, моделиращи бедни промишлени и природни газове. Съобщение първо	43-52	руски, немски	7
<i>Цв. Обретенов</i>	Върху сорбционните свойства на някои български природни сорбенти	53 - 63	руски, немски	21
<i>Н. Коларов, Хр. Петров, М. Манева</i>	Към въпроса за експерименталното определяне на кристалния зародиш при преситените разтвори	65-76	руски, френски	22
<i>Г. Георгиев</i>	Върху едно неравенство в цели числа	77 - 84	руски, френски	4
<i>В. Буриев</i>	Трансформационни формули за компонентите на вектор върху земната повърхнина	84-88	руски, немски	4
<i>Д. Гроздев</i>	По някои въпроси на политиката на БКП за развитието на селското стопанство	89-149	руски, френски	7

Нито в съдържанието, нито в края на отделните статии в Годишника са посочени рецензенти – вероятно авторите самостоятелно

носят отговорност за написаното. Сред тях са ректорът на висшето училище и ръководителите на част от катедрите: „Аналитична хи-

мия” – Ал. Липчински; „Неорганична химия” – Н. Коларов, „Математика” – Г. Георгиев, „Марксизъм-ленинизъм” – Д. Гроздев.

Годишите на издаване и броят книжни тела, включени към отделните токове, са в следната последователност:

№	Година	Том	Бр. книжни тела
1	1966	2	1
2	1967	3	1
3	1968	5	1
4	1969	6	1-2
5	1970	7	1
6	1971	4, 8	1
7	1972	9	1
8	1973	10	1
9	1976	11	1
10	1977	12	1-2
11	1978	13	1-2
12	1979	14	1-2
13	1980	15	1-2
14	1981	16	1-2
15	1982	17	1-2
16	1983	18	1-2-2А
17	1984	19	1-2
18	1985	20	1-2
19	1986	21	1-2
20	1987	22	1-2
21	1988	23	1
22	1989	24	1
23	1990	25	1
24	1991	26	1
25	1992	27	1
26	1993	28	1
27	1994	29	1
28	2001	30	1
29	2002	31	1-2
30	2003	32	1-2
31	2004	33	1-2
32	2005	34	1-2
33	2006	35	1-2
34	2007	36	1-2
35	2008	37	1-2
36	2009	38	1-2

37	2010	39	1-2
38	2011	40	1
39	2012	41	1-2
40	2013	42	1-2
41	2014	43	1-2

През различни хронологични отрязъци от време названието на научното издание търпи корекции:

– 1966-1990 – Годишник на Висшия химико-технологически институт – Бургас;

– 1991-1994 – Годишник на ВХТИ „Проф д-р Асен Златаров“

– от 2001 г. – Годишник на Университет „Проф. д-р Асен Златаров“.

Негови редактори през изминалите десетилетия са: професор Александър Липчински (1965-1967 и 1971-1973), доцент Цветан Обретенов, който по-късно става професор (1968-1970, 1976), професор Младен Генчев (1977-1986), доцент Георги Денев (1987-1994), доцент Стефан Манолов (2001-2006), доцент София Ангелова (2007-2011), професор Маргарита Терзиева (от 2012).

През последните години редакционната колегия е в международен състав. В отделните токове са срещат имената на автори от Русия, Румъния, Украйна и други страни, за които публикуването в Годишника е въпрос на личен избор и основание за гордост.

Юбилеят на първото академично издание в Бургас е повод да изразим уважението си към една научна традиция, която има своите достойни създатели и пазители.

ЛИТЕРАТУРА:

1. Годишник на Химико-технологическия институт – Бургас. С., ДИ „Техника“, 1964.

2. Университет „Проф. д-р Асен Златаров“ – Бургас. Половинвековна научна традиция. Юбилеен сборник. Б., 2013.

3. [http://www. bg.cobiss.net](http://www.bg.cobiss.net)

От редакционната колегия

ИЗЧИСЛЯВАНЕ НА РЕАЛНИ ФУНКЦИИ С РУДИМЕНТАРНИ ОПЕРАТОРИ

Иван Георгиев

COMPUTING REAL FUNCTIONS WITH RUDIMENTARY OPERATORS

Ivan Georgiev
E-mail: ivandg@yahoo.com

ABSTRACT

The aim of this paper is to apply the general characterization theorem of Skordev in [2] to obtain that two subrecursive classes of operators MSO and RO have equivalent computational power for computing real functions in the sense of Grzegorzczuk [1]. An approach of Tent and Ziegler from [6] possesses exactly the same power, which avoids the use of infinitistic names of real numbers.

Key words: M^2 , limited minimum operation, rudimentary operator, M^2 -substitutional operator, computable real function

ВЪВЕДЕНИЕ

Класът M^2 е тесен субрекурсивен клас от функции, който се дефинира с операцията ограничена минимизация. Съответният субрекурсивен клас от оператори, базиран на същата операция, е класът на рудиментарните оператори, който означаваме с RO. Първата статия, която изучава приложенията на M^2 към анализа, е [5]. В нея е показано, че много важни реални константи притежават M^2 -изчислими рационални приближения и че това последно свойство на реалните числа се запазва след прилагане на елементарните функции на анализа. По-точно, тези реални функции, ограничени до компактни подмножества на дефиниционните им области, са изчислими с помощта на класа на M^2 -субституционните оператори (който тук означаваме с MSO), в смисъл, че тези оператори трансформират определен вид инфинитарни имена на аргументите на реалната функция в същия вид име на стойността на тази функция. Друг подход е този на Тент и Циглер в [6], в който приближенията на стойността на реалната функция се изчисляват директно с тотални функции в рационалните числа и така се заобикаля употребата на инфинитарни имена. Еквивалентността на двата подхода е характеризационната теорема на Скордев от [4] и нейната по-обща версия от [2]. Нашата цел е да приложим последната по-обща вер-

сия на тази теорема и по този начин да получим интересна връзка между изчислителната мощ на M^2 , MSO и RO по отношение на реалните функции.

ВЪРХУ ОЗНАЧЕНИЯТА

В цялата статия N е множеството на неотрицателните цели числа и R е множеството на реалните числа. За естествено m , множеството $\{f \mid f: N^m \rightarrow N\}$ на всички m -местни тотални функции в N се означава с T_m , а обединението на всички T_m се означава с T . Различаваме променливи от два типа: f, g, h (и с индекси) пробягват функции от T_1 , а $x, y, z, s, t, k, l, m, n$ (и с индекси) пробягват числа от N . Използваме съкращение за крайни редици от функции $\bar{f}, \bar{g}, \bar{h}$ и за крайни редици от числа в N $\bar{x}, \bar{y}, \bar{z}, \bar{s}$. Дължините им ще са ясни от контекста. За естествени m, n , изображенията $F: T_1^m \rightarrow T_n$ ще наричаме *оператори от тип (m, n)* или накратко *(m, n) -оператори*. *Оператор* е просто (m, n) -оператор за някои m, n . Множеството на всички оператори означаваме с O . *Обикновен* оператор е $(n, 1)$ -оператор за някое n . За клас от оператори $OP \subseteq O$ с OP_1 бележим класа на обикновените оператори в OP .

КЛАСОВЕТЕ M^2 , RO И MSO

Дефиниция 1. За число m и функция $a \in T_{m+1}$ дефинираме функцията $b \in T_{m+1}$ с $b(\bar{x}, y) = \text{най-малкото } z \leq y \text{ с } a(\bar{x}, z) = 0$, ако има такова z , $b(\bar{x}, y) = y + 1$, иначе. Означаваме $b(\bar{x}, y) = \mu_{z \leq y}[a(\bar{x}, z) = 0]$ и казваме, че b е получена от a с *ограничена минимизация*.

Дефиниция 2. Проекциите $\lambda_{x_1 \dots x_n \cdot x_m}$ ($1 \leq m \leq n$), функцията наследник $\lambda_{x \cdot x + 1}$, отсечената разлика $\lambda_{xy \cdot x \div y} = \lambda_{xy} \cdot \max(x - y, 0)$, функцията умножение $\lambda_{xy \cdot xy}$ и функцията $\lambda_{xy \cdot \lfloor x/(y+1) \rfloor}$ ще наричаме *изходни функции*.

Дефиниция 3. Класът M^2 е най-малкият подклас на T , който съдържа изходните функции и е затворен относно субституция и ограничена минимизация.

Класът M^2 е естествен пример за тесен субрекурсивен клас, тъй като той съдържа точно онези функции, които са ограничени от полином и имат Δ_0 -определими графики, т.е. определени в стандартния модел на аритметиката с формули, в които участват само ограничени квантори. Поради една друга характеристикация Δ_0 -определимите релации се наричат *рудиментарни* и това е причината да използваме същия термин за операторите от класа RO по-долу.

От равенството $x \div x = 0$ и с приложение на функцията наследник и проекциите виждаме, че константните функции на произволен брой аргументи принадлежат на M^2 . Равенствата $(x+1)(y+1) \div (xy+1) = x+y$, $|x-y| = (x \div y) + (y \div x)$, $\max(x, y) = x + (y \div x)$ показват последователно, че функциите събиране и разстояние и бинарният максимум принадлежат на M^2 . С тривиална индукция следва, че m -арният максимум принадлежи на M^2 за $m \geq 2$.

Дефиниция 4. Класът RO на *рудиментарните оператори* е най-малкият подклас на O , такъв че:

1. За всички m, n и всяка n -местна изходна функция a , (m, n) -операторът F , дефиниран с $F(\bar{f})(\bar{x}) = a(\bar{x})$, принадлежи на RO.
2. За всички m, k , такива че $1 \leq k \leq m$, $(m, 1)$ -операторът F , дефиниран с $F(f_1, \dots, f_m)(x) = f_k(x)$, принадлежи на RO.
3. За всички m, n, k , ако F_0 е (m, k) -оператор и F_1, \dots, F_k са (m, n) -оператори, всичките в RO, то (m, n) -операторът F , дефиниран с

$F(\bar{f})(\bar{x}) = F_0(\bar{f})(F_1(\bar{f})(\bar{x}), \dots, F_k(\bar{f})(\bar{x}))$, също принадлежи на RO.

4. За всички m, n , ако F_0 е $(m, n+1)$ -оператор, който принадлежи на RO, то същото е вярно за оператора F , дефиниран с

$$F(\bar{f})(\bar{x}, y) = \mu_{z \leq y}[F_0(\bar{f})(\bar{x}, z) = 0].$$

Следващата дефиниция е специален случай на дефиниция 6 в [5], обобщена за оператори от произволни типове.

Дефиниция 5. Класът MSO на M^2 -субституционните оператори, е най-малкият подклас на O , такъв че:

1. За всички m, n ($1 \leq m \leq n$) и всяка n -местна проекция p , (m, n) -операторът F , дефиниран с $F(\bar{f})(\bar{x}) = p(\bar{x})$, принадлежи на MSO.
2. За всички m, n и $k \in \{1, \dots, m\}$, ако F_0 е (m, n) -оператор, който принадлежи на MSO, то (m, n) -операторът F , дефиниран с $F(\bar{f})(\bar{x}) = f_k(F_0(\bar{f})(\bar{x}))$, също попада в MSO.
3. За всички m, n, k и $a \in T_k \cap M^2$, ако F_1, \dots, F_k са (m, n) -оператори, които попадат в MSO, то същото е вярно за оператора F , дефиниран с $F(\bar{f})(\bar{x}) = a(F_1(\bar{f})(\bar{x}), \dots, F_k(\bar{f})(\bar{x}))$.

Твърдение 1. За произволни m, n и функция $a \in T_n \cap M^2$ имаме, че (m, n) -операторът F , дефиниран с $F(\bar{f})(\bar{x}) = a(\bar{x})$, е рудиментарен.

Доказателство. Лесна индукция по a .

Твърдение 2. $MSO \subseteq RO$.

Доказателство. При фиксирани m, n , с индукция по (m, n) -операторът $F \in MSO$ показваме, че $F \in RO$.

Ако F има вида от клауза 1 на дефиниция 5, то F е рудиментарен от клауза 1 на дефиниция 4 (проекциите са изходни). Нека F е дефиниран с $F(\bar{f})(\bar{x}) = f_k(F_0(\bar{f})(\bar{x}))$ и от индуктивната хипотеза F_0 е рудиментарен. Тогава $F \in RO$ от клаузи 2, 3 на дефиниция 4.

Накрая нека F е дефиниран с $F(\bar{f})(\bar{x}) = a(F_1(\bar{f})(\bar{x}), \dots, F_k(\bar{f})(\bar{x}))$, където

$a \in T_k \cap M^2$ и от индуктивната хипотеза

F_1, \dots, F_k са рудиментарни. От твърдение 1 константният (m, k) -оператор F_0 , дефиниран с $F_0(\bar{f})(\bar{y}) = a(\bar{y})$, е рудиментарен. Тогава F също е рудиментарен от клауза 3 на дефиниция 4.

Всъщност, включването в твърдение 2 е строго. За да докажем това, се нуждаем от определено свойство за силна непрекъснатост на операторите в MSO.

Твърдение 3. Нека F е (m, n) -оператор, който принадлежи на MSO. Съществува естествено число ν със свойството: за всички f_1, \dots, f_m и x_1, \dots, x_n съществува крайно множество A , съдържащо не повече от ν естествени числа, такова че $F(g_1, \dots, g_m)(\bar{x}) = F(f_1, \dots, f_m)(\bar{x})$ - винаги когато $g_l(t) = f_l(t)$ за $l \in \{1, \dots, m\}$ и $t \in A$.

Доказателство. Индукция по F . Ако F е дефиниран с клауза 1 на дефиниция 5, то F не зависи от своите аргументи и можем да вземем $\nu = 0$. Нека F е дефиниран с $F(\bar{f})(\bar{x}) = f_k(F_0(\bar{f})(\bar{x}))$ и от индуктивната хипотеза нека ν_0 е съответното число за оператора F_0 . Тогава можем да вземем $\nu = \nu_0 + 1$. Наистина, нека фиксираме \bar{f} и \bar{x} . Нека A_0 е съответното крайно множество от не повече от ν_0 числа за оператора F_0 . Тогава взимаме $A = A_0 \cup \{F_0(\bar{f})(\bar{x})\}$. Разбира се, A има не повече от ν елемента и ако g_1, \dots, g_m са функции, такива че $g_l(t) = f_l(t)$ за $l \in \{1, \dots, m\}$ и $t \in A$, то от $A_0 \subseteq A$ имаме $F_0(\bar{g})(\bar{x}) = F_0(\bar{f})(\bar{x})$ и също $F_0(\bar{f})(\bar{x}) = F_0(\bar{g})(\bar{x}) \in A$, така че

$$g_k(F_0(\bar{g})(\bar{x})) = f_k(F_0(\bar{f})(\bar{x})), \text{ т.е.}$$

$F(\bar{g})(\bar{x}) = F(\bar{f})(\bar{x})$. Накрая нека F е дефиниран с $F(\bar{f})(\bar{x}) = a(F_1(\bar{f})(\bar{x}), \dots, F_k(\bar{f})(\bar{x}))$, където $a \in T_k \cap M^2$ и от индуктивната хипотеза нека ν_1, \dots, ν_k са съответните числа за операторите F_1, \dots, F_k . Тогава можем да вземем $\nu = \nu_1 + \dots + \nu_k$. Наистина, нека фиксираме \bar{f} и \bar{x} . Нека A_1, \dots, A_k са съответните крайни множества, съдържащи не повече от ν_1, \dots, ν_k числа, за операторите F_1, \dots, F_k . Взимаме $A = A_1 \cup \dots \cup A_k$. Тогава A има най-много ν елемента и ако g_1, \dots, g_m са функции, такива че $g_l(t) = f_l(t)$ за $l \in \{1, \dots, m\}$ и $t \in A$, то от $A_1 \subseteq A, \dots, A_k \subseteq A$ заключаваме съответно, че $F_1(\bar{g})(\bar{x}) = F_1(\bar{f})(\bar{x}), \dots, F_k(\bar{g})(\bar{x}) = F_k(\bar{f})(\bar{x})$, така че $F(\bar{g})(\bar{x}) = a(F_1(\bar{g})(\bar{x}), \dots, F_k(\bar{g})(\bar{x})) = a(F_1(\bar{f})(\bar{x}), \dots, F_k(\bar{f})(\bar{x})) = F(\bar{f})(\bar{x})$.

Твърдение 4. Ако F_0 е $(m, n+1)$ -оператор от класа RO, то същото е вярно за оператора F , дефиниран с $F(\bar{f})(\bar{x}, y) = \max_{z \leq y} F_0(\bar{f})(\bar{x}, z)$.

Доказателство. Едно число l е горна граница за множеството $\{F_0(\bar{f})(\bar{x}, z) \mid z \leq y\}$ т.с.т.к. $F_0(\bar{f})(\bar{x}, z) \leq l$ за $z \leq y$ т.с.т.к. $F_0(\bar{f})(\bar{x}, z) < l + 1$

за $z \leq y$ т.с.т.к. $(l+1) \div F_0(\bar{f})(\bar{x}, z) \neq 0$ за $z \leq y$ т.с.т.к. $\mu_{z \leq y}[(l+1) \div F_0(\bar{f})(\bar{x}, z) = 0] = y + 1$ т.с.т.к. $|\mu_{z \leq y}[(l+1) \div F_0(\bar{f})(\bar{x}, z) = 0] - (y+1)| = 0$.

Максимумът на $\{F_0(\bar{f})(\bar{x}, z) \mid z \leq y\}$ е горна граница, която съвпада с някой от неговите елементи. Затова дефинираме оператор G с $G(\bar{f})(\bar{x}, y) = \mu_{t \leq y}$

$$|\mu_{z \leq y}[(F_0(\bar{f})(\bar{x}, t) + 1) \div F_0(\bar{f})(\bar{x}, z) = 0] - (y+1)| = 0.$$

По-детайлно, $G(\bar{f})(\bar{x}, y)$ е най-малкият индекс $t \leq y$, такъв че $F_0(\bar{f})(\bar{x}, t)$ е горна граница за $\{F_0(\bar{f})(\bar{x}, z) \mid z \leq y\}$, т.е. най-малкият индекс $t \leq y$, такъв че $F_0(\bar{f})(\bar{x}, t)$ е исканият максимум. Не е трудно да се види, че $G \in RO$, като се използват клаузи 3, 4 на дефиниция 4 и твърдение 1. Остава да отбележим, че $F(\bar{f})(\bar{x}, y) = F_0(\bar{f})(\bar{x}, G(\bar{f})(\bar{x}, y))$ и да използваме клаузи 1, 3 на дефиниция 4.

Твърдение 5. MSO \neq RO.

Доказателство. Операторът F от тип (1, 1), дефиниран с $F(f)(y) = \max_{z \leq y} f(z)$, принадлежи

на RO от твърдение 2 и клауза 2 на дефиниция 4, но F не притежава свойството за силна непрекъснатост, така че от твърдение 3, $F \notin MSO$. Наистина, да допуснем, че съществува число ν със свойството от твърдение 3. Нека f е унарната константа 0 и да фиксираме $y \geq \nu$. Избираме крайно множество A , съдържащо най-много ν числа, такова че $F(f)(y) = F(g)(y)$, винаги когато $g(t) = f(t)$ за всички $t \in A$. В множеството $\{x \mid 0 \leq x \leq y\}$ има $y + 1 > \nu$ числа. Така можем да изберем $y_0 \leq y$, такова че $y_0 \notin A$. Оттук противоречието се извежда лесно. Да изберем функция g , такова че $g(t) = f(t) = 0$ за $t \neq y_0$ и $g(y_0) = 1$. Тогава имаме $g(t) = f(t)$ за всички $t \in A$, но

$$F(f)(y) = \max_{z \leq y} f(z) = 0 \text{ и } G(g)(y) = \max_{z \leq y} g(z) = 1,$$

така че $F(f)(y) \neq F(g)(y)$.

ТЕОРЕМА ЗА РАВНОМЕРНОСТ ЗА RO

Теоремата за равномерност е съществена за приложенията в анализа. Първо е доказана от Гжегорчик в [1] за класа на всички изчислими оператори и след това от Скордев в [3] за някои субрекурсивни класове. За да докажем теорема за равномерност за RO уточняваме доказателството в [3].

Казваме, че f мажорира g или, че g се мажорира от f , ако $g(x) \leq f(x)$ за всички x .

Един (m, n) -оператор F е монотонен, ако $F(\bar{g})(\bar{x}) \leq F(\bar{f})(\bar{y})$ за всички $\bar{x}, \bar{y}, \bar{f}, \bar{g}$, такива че g_l се мажорира от f_l за $l \in \{1, \dots, m\}$ и $x_k \leq y_k$ за $k \in \{1, \dots, n\}$.

Бележка. Максимумът на крайно множество от числа нараства (или не се променя), ако повишим някое от числата в него или добавим нови числа в него.

Лема 1. За произволен рудиментарен (m, n) -оператор F съществува монотонен рудиментарен $(1, n)$ -оператор G , такъв че $F(\bar{f})(\bar{x}) \leq G(f)(\bar{x})$ за всички \bar{f}, f, \bar{x} , такива че f мажорира f_1, \dots, f_m .

Доказателство. Индукция по F . Нека F е рудиментарен от клауза 1 на дефиниция 4. Ако F е дефиниран с $F(\bar{f})(x, y) = x \div y$ или $F(\bar{f})(x, y) = \lfloor x / (y + 1) \rfloor$, то взимаме $G(f)(x, y) = x$. В останалите случаи F е монотонен и можем да вземем $G(f)(\bar{x}) = F(\bar{f})(\bar{x})$.

Сега нека F е $(m, 1)$ -операторът, дефиниран с $F(f_1, \dots, f_m)(x) = f_k(x)$ за някое $k \in \{1, \dots, m\}$.

Тогава взимаме $G(f)(x) = \max_{y \leq x} f(y)$. От твърдение 4 и клауза 2 на дефиниция 4 G е рудиментарен, а от бележката G е монотонен. За произволни \bar{f}, f, \bar{x} , такива че f мажорира f_1, \dots, f_m , имаме

$$F(\bar{f})(x) = f_k(x) \leq f(x) \leq \max_{y \leq x} f(y) = G(f)(x).$$

По-нататък, нека F е дефиниран с

$$F(\bar{f})(\bar{x}) = F_0(\bar{f})(F_1(\bar{f})(\bar{x}), \dots, F_k(\bar{f})(\bar{x}))$$

за рудиментарен (m, k) -оператор F_0 и рудиментарни (m, n) -оператори F_1, \dots, F_k . От индуктивната хипотеза съществуват $(1, k)$ -оператор G_0 и $(1, n)$ -оператори G_1, \dots, G_k , всичките монотонни и рудиментарни, такива че $F_0(\bar{f})(\bar{y}) \leq G_0(f)(\bar{y})$ и $F_l(\bar{f})(\bar{x}) \leq G_l(f)(\bar{x})$ за всички $\bar{f}, f, \bar{x}, \bar{y}$ и $l \in \{1, \dots, k\}$, за които f мажорира f_1, \dots, f_m . С равенството

$$G(f)(\bar{x}) = G_0(f)(G_1(f)(\bar{x}), \dots, G_k(f)(\bar{x}))$$

дефинираме $(1, n)$ -оператор G , който е рудиментарен от клауза 3 на дефиниция 4, и също монотонен, тъй като G_0, G_1, \dots, G_k са монотонни. За всички \bar{f}, f, \bar{x} , такива че f мажорира f_1, \dots, f_m , имаме

$$F(\bar{f})(\bar{x}) = F_0(\bar{f})(F_1(\bar{f})(\bar{x}), \dots, F_k(\bar{f})(\bar{x}))$$

$$\begin{aligned} &\leq G_0(f)(F_1(\bar{f})(\bar{x}), \dots, F_k(\bar{f})(\bar{x})) \\ &\leq G_0(f)(G_1(f)(\bar{x}), \dots, G_k(f)(\bar{x})) = G(f)(\bar{x}). \end{aligned}$$

Накрая нека F е дефиниран с $F(\bar{f})(\bar{x}, y) = \mu_{z \leq y}[F_0(\bar{f})(\bar{x}, z) = 0]$.

В този случай индуктивната хипотеза не е необходима. Взимаме $G(f)(\bar{x}, y) = y + 1$. Ясно е, че G е рудиментарен от твърдение 1, монотонен и $F(\bar{f})(\bar{x}, y) \leq G(f)(\bar{x}, y)$.

Дефиниция 6. Нека F е (m, n) -оператор. Казваме, че $(1, n)$ -операторът H определя равномерна граница за F , ако за всички \bar{x}, f и $g_1, \dots, g_m, h_1, \dots, h_m$, които се мажорират от f , ако $g_1(t) = h_1(t), \dots, g_m(t) = h_m(t)$ за $t \leq H(f)(\bar{x})$, то $F(\bar{g})(\bar{x}) = F(\bar{h})(\bar{x})$.

Теорема 1. (за равномерност на RO) За произволен рудиментарен (m, n) -оператор F съществува монотонен рудиментарен $(1, n)$ -оператор H , който определя равномерна граница за F .

Доказателство. Индукция по F . Ако F е рудиментарен от клауза 1 на дефиниция 4, то F е константен оператор и можем да вземем $H(f)(\bar{x}) = 0$. Нека F е $(m, 1)$ -операторът, дефиниран с $F(f_1, \dots, f_m)(x) = f_k(x)$, то можем да вземем $H(f)(x) = x$ (H очевидно е монотонен и рудиментарен от клауза 1 на дефиниция 4). Наистина, ако $g_1(t) = h_1(t), \dots, g_m(t) = h_m(t)$ за $t \leq H(f)(x) = x$, то в частност $g_k(x) = h_k(x)$ и така

$$F(\bar{g})(x) = g_k(x) = h_k(x) = F(\bar{h})(x).$$

По-нататък, нека $F(\bar{f})(\bar{x}) = F_0(\bar{f})(F_1(\bar{f})(\bar{x}), \dots, F_k(\bar{f})(\bar{x}))$ и от индуктивната хипотеза да изберем монотонен рудиментарен $(1, k)$ -оператор H_0 , определящ равномерна граница за F_0 , и $(1, n)$ -оператори H_1, \dots, H_k , всичките монотонни, рудиментарни и определящи равномерна граница за F_1, \dots, F_k , съответно. Прилагаме лема 1 и избираме монотонни и рудиментарни $(1, n)$ -оператори G_1, \dots, G_k , такива че за $l \in \{1, \dots, k\}$

$F_l(\bar{f})(\bar{x}) \leq G_l(f)(\bar{x})$ за всички \bar{f}, f, \bar{x} , такива че f мажорира f_1, \dots, f_m . Дефинираме $(1, n)$ -оператор H с равенството

$$H(f)(\bar{x}) = \max(H_0(f)(G_1(f)(\bar{x}), \dots, G_k(f)(\bar{x})),$$

$$H_1(f)(\bar{x}), \dots, H_k(f)(\bar{x}))$$

и ще покажем, че H има нужните свойства. Първо, H е рудиментарен от твърдение 1 и клауза 3 на дефиниция 4. Второ, H е моното-

нен от бележката и от факта, че всички оператори в дефиницията на H са монотонни.

Сега да фиксираме \bar{x}, f и $g_1, \dots, g_m, h_1, \dots, h_m$, които се мажорират от f , и да предположим, че $g_1(t) = h_1(t), \dots, g_m(t) = h_m(t)$ за $t \leq H(f)(\bar{x})$.

Тогава за $l \in \{1, \dots, k\}$ от $H_l(f)(\bar{x}) \leq H(f)(\bar{x})$ и от факта, че H_l определя равномерна граница за F_l , получаваме $F_l(\bar{g})(\bar{x}) = F_l(\bar{h})(\bar{x})$. Също така имаме $H_0(f)(F_1(\bar{g})(\bar{x}), \dots, F_k(\bar{g})(\bar{x})) \leq H_0(f)(G_1(f)(\bar{x}), \dots, G_k(f)(\bar{x}))$, тъй като H_0 е монотонен. Разбира се, тогава

$H_0(f)(F_1(\bar{g})(\bar{x}), \dots, F_k(\bar{g})(\bar{x})) \leq H(f)(\bar{x})$ и тъй като H_0 определя равномерна граница за F_0 ,

$F_0(\bar{g})(F_1(\bar{g})(\bar{x}), \dots, F_k(\bar{g})(\bar{x})) =$

$F_0(\bar{h})(F_1(\bar{g})(\bar{x}), \dots, F_k(\bar{g})(\bar{x}))$. Сега имаме

$F(\bar{g})(\bar{x}) = F_0(\bar{g})(F_1(\bar{g})(\bar{x}), \dots, F_k(\bar{g})(\bar{x})) =$

$F_0(\bar{h})(F_1(\bar{g})(\bar{x}), \dots, F_k(\bar{g})(\bar{x})) =$

$F_0(\bar{h})(F_1(\bar{h})(\bar{x}), \dots, F_k(\bar{h})(\bar{x})) = F(\bar{h})(\bar{x})$.

Накрая нека F е дефиниран с $F(\bar{f})(\bar{x}, y) = \mu_{z \leq y}[F_0(\bar{f})(\bar{x}, z) = 0]$ и от индуктивната хипотеза да изберем монотонен рудиментарен $(1, n)$ -оператор H_0 , който определя равномерна граница за F_0 . Взимаме

$H(f)(\bar{x}, y) = \max_{z \leq y} H_0(f)(\bar{x}, z)$. Тогава $H \in RO$ от

твърдение 4 и H е монотонен от бележката и от факта, че H_0 е монотонен. Фиксираме \bar{x}, y, f и $g_1, \dots, g_m, h_1, \dots, h_m$, които се мажорират от f , и да предположим, че $g_1(t) = h_1(t), \dots, g_m(t) = h_m(t)$ за $t \leq H(f)(\bar{x}, y)$.

От $H_0(f)(\bar{x}, z) \leq H(f)(\bar{x}, y)$ за $z \leq y$ и от факта, че H_0 определя равномерна граница за F_0 , получаваме $F_0(\bar{g})(\bar{x}, z) = F_0(\bar{h})(\bar{x}, z)$ за $z \leq y$ и така $F(\bar{g})(\bar{x}, y) = \mu_{z \leq y}[F_0(\bar{g})(\bar{x}, z) = 0] = \mu_{z \leq y}[F_0(\bar{h})(\bar{x}, z) = 0] = F(\bar{h})(\bar{x}, y)$.

ПРИЕМЛИВОСТ НА ДВОЙКИТЕ (M^2, RO_1) И (M^2, MSO_1)

Понятието приемлива двойка е дефинирано от Скордев в [2]. То е съществено за общата теорема на характеризация.

Дефиниция 7. Нека $F \subseteq T$ и $OP \subseteq O_1$. Двойката (F, OP) ще наричаме *приемлива*, ако са в сила следните условия:

1. Изходните функции принадлежат на F .

2. F е затворен относно субституция.

3. Операторът F от тип $(n, 1)$, дефиниран с $F(\bar{f})(x) = x$, принадлежи на OP .

4. За n и $k \in \{1, \dots, n\}$, ако F_0 е $(n, 1)$ -оператор, принадлежащ на OP , то същото е вярно за оператора F , дефиниран с $F(\bar{f})(x) = f_k(F_0(\bar{f})(x))$.

5. За n, k и $a \in T_k \cap F$, ако F_1, \dots, F_k са $(n, 1)$ -оператори, които попадат в OP , то същото е вярно за оператора F , дефиниран с $F(\bar{f})(x) = a(F_1(\bar{f})(x), \dots, F_k(\bar{f})(x))$.

6. За n, l и $a_1, \dots, a_n \in T_{l+1} \cap F$, ако $F \in OP$ е $(n, 1)$ -оператор, то функцията $b \in T_{l+1}$, такава че $b(\bar{s}, x) = F(\lambda t.a_1(\bar{s}, t), \dots, \lambda t.a_n(\bar{s}, t))(x)$, попада в класа F .

7. За произволен $(n, 1)$ -оператор $F \in OP$ съществува $(n, 1)$ -оператор $H \in OP$, който определя равномерна граница за F .

Теорема 2. (M^2, MSO_1) е приемлива двойка.

Доказателство. Очевидно е, че M^2 изпълнява клаузи 1, 2 на дефиниция 7. Също е вярно, че всяка функция в M^2 се доминира от полином (това се доказва лесно с индукция). В означенията на [2] имаме $MSO_1 = O_{M^2}$ и остава да приложим теорема 1 от [2].

Теорема 3. (M^2, RO_1) е приемлива двойка.

Доказателство. Вече отбелязахме, че M^2 изпълнява клаузи 1, 2 на дефиниция 7. Клаузи 3, 4, 5 могат да се проверят по същия начин, както в доказателството на твърдение 2. Последната клауза 7 следва от теорема 1. Остава да докажем клауза 6. Тя е частен случай на следното по-общо твърдение: функцията $b \in T_{l+m}$, дефинирана с

$b(\bar{s}, \bar{x}) = F(\lambda t.a_1(\bar{s}, t), \dots, \lambda t.a_n(\bar{s}, t))(\bar{x})$, попада в класа M^2 за всеки (n, m) -оператор $F \in RO$ и произволни функции $a_1, \dots, a_n \in T_{l+1} \cap M^2$.

То се доказва с индукция по F .

ОСНОВЕН РЕЗУЛТАТ

Тройката (f, g, h) е име на реалното число

ξ , ако $\left| \frac{f(t) - g(t)}{h(t) + 1} - \xi \right| < \frac{1}{t+1}$ за всички t .

Използваме дефиницията за относителна изчислимост на реална функция от [2].

Дефиниция 8. За $OP \subseteq O$ и $l \in \mathbb{N}$, една реална функция $\theta: D \rightarrow \mathbb{R}$, където $D \subseteq \mathbb{R}^l$, ще наричаме *равномерно OP-изчислима*, ако съществуват $(3l, 1)$ -оператори $F, G, H \in OP$, такива че за всички $(\xi_1, \dots, \xi_l) \in D$ и тройки $(f_1, g_1, h_1), \dots, (f_l, g_l, h_l)$, именуващи съответно ξ_1, \dots, ξ_l , тройката $(F(f_1, g_1, h_1, \dots, f_l, g_l, h_l), G(f_1, g_1, h_1, \dots, f_l, g_l, h_l), H(f_1, g_1, h_1, \dots, f_l, g_l, h_l))$ е име на реалното число $\theta(\xi_1, \dots, \xi_l)$.

Ако OP е класът на обикновените изчислими оператори, то получаваме изчислимостта на реални функции от [1]. Ако OP е класът MSO_1 , то получаваме равномерната M^2 -изчислимост на реални функции от [5], спомената във въведението.

Следващата дефиниция илюстрира подхода към изчислимост на реални функции на Тент и Циглер от статията [6].

Дефиниция 9. Нека $F \subseteq T$. За $l \in \mathbb{N}$ една реална функция $\theta: D \rightarrow \mathbb{R}$, където $D \subseteq \mathbb{R}^l$, ще наричаме *равномерно F-изчислима в стила на Тент и Циглер*, ако съществуват функции $d \in T_1 \cap F$ и $a, b, c \in T_{3l+1} \cap F$, такива че за всички $(\xi_1, \dots, \xi_l) \in D$ и естествени числа $x_1, y_1, z_1, \dots, x_l, y_l, z_l, s$, неравенствата $|\xi_k| \leq s+1$, $\left| \frac{x_k - y_k}{z_k + 1} - \xi_k \right| < \frac{1}{d(s)+1}$ за $k \in \{1, \dots, l\}$ влекат, че естествените числа $x = a(x_1, y_1, z_1, \dots, x_l, y_l, z_l, s)$, $y = b(x_1, y_1, z_1, \dots, x_l, y_l, z_l, s)$, $z = c(x_1, y_1, z_1, \dots, x_l, y_l, z_l, s)$ удовлетворяват $\left| \frac{x - y}{z + 1} - \theta(\xi_1, \dots, \xi_l) \right| < \frac{1}{s + 1}$.

Ако F е добър клас в смисъла на [6] и D е отворено подмножество на \mathbb{R}^l , то една реална функция $\theta: D \rightarrow \mathbb{R}$ е равномерно F -изчислима в стила на Тент и Циглер т.с.т.к. θ е равномерно във F .

Теорема 4. Следните три условия са еквивалентни за реална функция θ :

1. θ е равномерно RO -изчислима.
2. θ е равномерно M^2 -изчислима в стила на Тент и Циглер.
3. θ е равномерно MSO -изчислима.

Доказателство. Използваме теореми 2, 3 и характеристичната теорема от [2].

REFERENCES

1. Grzegorzczuk, A., Computable functionals. *Fund. Math.*, **42**, (1955), p. 168-202.
2. Skordev, D., On some computability notions for real functions. *Computability*, **2**, (2013), p. 67-73.
3. Skordev, D., Some subrecursive versions of Grzegorzczuk's Uniformity Theorem. *Math. Logic Quart.*, **50**, (2004), p. 520-524.
4. Skordev, D., Uniform computability of real functions. In: 120 Years Faculty of Mathematics and Informatics, St. Kliment Ohridski University of Sofia, Proceedings, St. Kliment Ohridski Press, Sofia, (2011), p. 179-185.
5. Skordev, D., Weiermann, A., Georgiev, I., M^2 -computable real numbers. *J. Logic and Computation*, **22** (issue 4), (2012), p. 899-925.
6. Tent, K., Ziegler, M., Computable functions of reals. *Münster J. Math.*, **3**, (2010), p. 43-66.

КВАНТОВОХИМИЧНО ИЗСЛЕДВАНЕ НА БИС(2-АМИНОТИАЗОЛ)
ДИБРОМОЦИНК(II)

Румяна Янкова

QUANTUM CHEMICAL STUDY OF BIS(2-AMINOTHIAZOLE)
DIBROMOZINC(II)

Rumyana Yankova

E-mail: r_jankova@yahoo.com

ABSTRACT

Geometry optimization of [Zn(2-Aminothiazole)₂Br₂] complex in gas and in water phase by Ab initio, Hartree-Fock (HF) and Density Functional Theory (DFT/B3LYP) methods with 6-31G(d,p) basis set was performed. The calculated results are in agreement with the experimental data as a whole. A complete vibrational assignment was provided for the observed IR spectrum of the compound [Zn(2-Aminothiazole)₂Br₂]. The bond orders and the electronic properties of the complex were calculated. The calculated highest occupied molecular orbital (HOMO) and lowest unoccupied molecular orbital (LUMO) with frontier orbital gap are presented.

Key words: [Zn(2-Aminothiazole)₂Br₂] complex, quantum chemical calculations, geometry optimization, electronic properties

INTRODUCTION

Heterocyclic ligands such as pyridine, imidazole, thiazole and related molecules are better ligands due to the presence of possible coordination sites. Complexes based on derivatives of five-membered nitrogen-containing heterocycles with the NH₂-group are of continuing interest [1–3]. Some derivatives of the 2-amino-thiazoles are used as fungicides, pesticides, and bactericides. 2-Aminothiazoles are known mainly as biologically active compounds with a broad range of activity and as intermediates in the synthesis of antibiotics and dyes [4]. The biological activity of these compounds may be connected to their ability [5,6] to form complexes with metal ions. Metal complexes with these ligands are becoming important as biochemical and antimicrobial reagents [7,8].

The aims of the present work is by using quantum chemical calculations to determine the geometry and electronic structure of [Zn(2-Amino-thiazole)₂Br₂] complex, to provide vibrational assignment for the IR spectra and investigate quantum chemical parameters, such as highest occupied, lowest unoccupied molecular orbital energy levels, energy gap, atomic charges.

COMPUTATIONAL METHODS

Using Gaussian 03 program [9] the molecular geometry, with no symmetry constrains, was optimized by density functional theory (DFT) with a hybrid functional B3LYP (Becke's three parameter exchange functional combined with the LYP gradient corrected correlation functional) [10,11,12] and *Ab initio* Hartree-Fock methods with 6-31G(d,p) basis set to characterized all stationary points as minima. The optimized geometry corresponding to the minimum on the potential energy surface was been obtained by solving self-consistent field equation iteratively. The calculated vibrational frequencies ascertained that the structure was stable (no imaginary frequency). In addition, HOMO, LUMO, and energy gap of the title compound were calculated at the B3LYP/6-31G(d,p) level. In order to characterize the electronic population on each atomic centre a Mulliken population analysis [13] was carried out. The effect of the solvent by self-consistent reaction field (SCRFF) the method of Onsager was used [14]. The software packages HyperChem 5.0 [15] and Molekel 5.4 [16] were used for data preparation and visualization of the results.

RESULTS AND DISCUSSION

1. Molecular Geometry

The optimized structural parameters (bond lengths, bond angles and dihedral angles) of $[\text{Zn}(\text{2-Aminothiazole})_2\text{Br}_2]$ were calculated by HF and B3LYP with 6-31G(d,p) basis set and are given in Table 1.

The calculated molecular structure of the title compound was found and is shown in Figure 1 along with the atom numbering scheme (C-atoms are in gray, N-atoms are in blue, S-atoms are in yellow, Br-atoms are in red and Zn-atom is violet). The molecular structure was compared with the experimental [17] as crystal data of $[\text{Zn}(\text{2-Aminothiazole})_2\text{Br}_2]$.

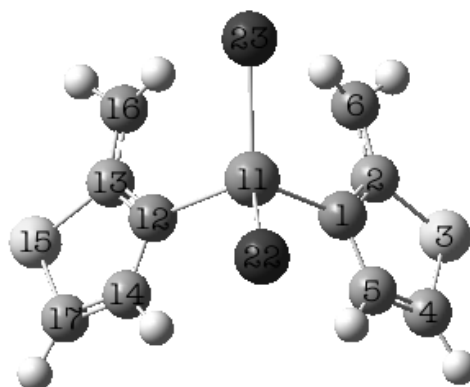


Figure 1. Optimized geometrical structure and atomic labeling of $[\text{Zn}(\text{2-Aminothiazole})_2\text{Br}_2]$.

Table 1. Optimized geometrical parameters of $[\text{Zn}(\text{2-Aminothiazole})_2\text{Br}_2]$ complex

Parameters	In solid phase Exp. [17]	In gas phase HF/6-31G(d,p)	In gas phase B3LYP/6-31G(d,p)	In water phase B3LYP/6-31G(d,p)
Bond length (Å)				
Zn-Br ²²	2.377	2.357	2.326	2.351
Zn-Br ²³	2.390	2.403	2.386	2.392
Zn-N ¹⁽¹²⁾	2.031	2.137	2.079	2.060
S ³⁽¹⁵⁾ -C ²⁽¹³⁾	1.728	1.739	1.759	1.756
S ³⁽¹⁵⁾ -C ⁴⁽¹⁷⁾	1.732	1.747	1.754	1.753
C ²⁽¹³⁾ -N ⁶⁽¹⁶⁾	1.336	1.340	1.353	1.345
N ¹⁽¹²⁾ -C ²⁽¹³⁾	1.317	1.298	1.322	1.328
N ¹⁽¹²⁾ -C ⁵⁽¹⁴⁾	1.394	1.391	1.390	1.391
C ⁴⁽¹⁷⁾ -C ⁵⁽¹⁴⁾	1.326	1.329	1.351	1.351
Bond angle (degree)				
Br ²² -Zn-Br ²³	114.4	127.0	126.7	121.3
Br ²³ -Zn-N ¹⁽¹²⁾	110.1	107.7	106.8	108.8
Br ²² -Zn-N ¹⁽¹²⁾	106.8	105.9	105.8	108.5
N ¹ -Zn-N ¹²	106.0	99.4	102.5	98.6
C ²⁽¹³⁾ -S ³⁽¹⁵⁾ -C ⁴⁽¹⁷⁾	89.4	80.0	89.2	89.2
Zn-N ¹⁽¹²⁾ -C ²⁽¹³⁾	130.9	130.3	129.7	128.5
Zn-N ¹⁽¹²⁾ -C ⁵⁽¹⁴⁾	118.2	118.3	118.6	118.7
C ²⁽¹³⁾ -N ¹⁽¹²⁾ -C ⁵⁽¹⁴⁾	111.4	111.2	111.6	111.2
S ³⁽¹⁵⁾ -C ²⁽¹³⁾ -N ⁶⁽¹⁶⁾	121.8	121.2	122.1	122.0
S ³⁽¹⁵⁾ -C ²⁽¹³⁾ -N ¹⁽¹²⁾	113.7	114.0	113.4	113.6
N ⁶⁽¹⁶⁾ -C ²⁽¹³⁾ -N ¹⁽¹²⁾	124.5	124.8	124.5	124.4
N ¹⁽¹²⁾ -C ⁵⁽¹⁴⁾ -C ⁴⁽¹⁷⁾	116.1	116.1	115.9	116.0
S ³⁽¹⁵⁾ -C ⁴⁽¹⁷⁾ -C ⁵⁽¹⁴⁾	110.3	109.7	110.0	110.1
Dihedral angle (degree)				
C ⁵⁽¹⁴⁾ -N ¹⁽¹²⁾ -Zn-Br ²²	-	23.54	23.42	31.70
C ²⁽¹³⁾ -N ¹⁽¹²⁾ -Zn-Br ²³	-	24.15	23.97	30.39
C ⁵⁽¹⁴⁾ -N ¹⁽¹²⁾ -Zn-N ¹²⁽¹⁾	-	86.07	87.23	81.23

It can be seen from Table 1 that the calculated parameters are different than experimental ones. The discrepancies may be due to that the theoretical calculations correspond to the isolated molecules in gaseous phase and the experimental results belong to molecules in solid state. The

geometry of the solid-state structures is subject to inter-molecular forces, such as van der Waals interactions and crystal packing forces. Although the differences, calculated geometrical parameters by using DFT/B3LYP/6-31G(d,p) method represent a good approximation and they

are the bases for other calculations, such as IR and HOMO-LUMO analysis. Mulliken atomic charge calculation has an important act in the application of quantum chemical calculation to molecular system because of atomic charges effect molecular polarizability, dipole moment, electronic structure and more a lot of properties of molecular systems. The atomic charges are not connected with physical properties and cannot be observed experimentally. They allow the understanding of the distribution of the electronic den-

sity in a system of connected atoms and predict some chemical properties of the molecules. The nitrogen atoms exhibit their electro negative nature as expected. The net atomic charges, calculated by Mulliken and the order of the bonds in the investigated compound are presented in Table 2. Obviously, the thiazole bond orders are in the range 1.218 – 1.773. These bond orders values suggest a relatively strong aromatic character for the five-membered ring of thiazole.

Table 2. Mulliken atomic charges and bond orders of [Zn(2-Aminothiazole)₂Br₂]

Atom	Mulliken atomic charges	Bond	Bond order
Zn	0.672	Zn-Br ²²	1.148
Br ²²	-0.445	Zn-Br ²³	0.997
Br ²³	-0.451	Zn-N ¹⁽¹²⁾	0.517
N ¹⁽¹²⁾	-0.563	S ³⁽¹⁵⁾ -C ²⁽¹³⁾	1.243
N ⁶⁽¹⁶⁾	-0.618	S ³⁽¹⁵⁾ -C ⁴⁽¹⁷⁾	1.218
S ³⁽¹⁵⁾	0.244	C ²⁽¹³⁾ -N ⁶⁽¹⁶⁾	1.402
C ²⁽¹³⁾	0.325	N ¹⁽¹²⁾ -C ²⁽¹³⁾	1.591
C ⁴⁽¹⁷⁾	-0.323	N ¹⁽¹²⁾ -C ⁵⁽¹⁴⁾	1.284
C ⁵⁽¹⁴⁾	0.152	C ⁴⁽¹⁷⁾ -C ⁵⁽¹⁴⁾	1.773

2. HOMO-LUMO Analysis

The HOMO and the LUMO are very important parameters for chemical reaction. The HOMO is the orbital that primarily acts as an electron donor and the LUMO is the orbital that largely acts as the electron acceptor, and the gap between HOMO and LUMO characterizes the molecular chemical stability. The energy gap determines the chemical reactivity, kinetic sta-

bility, optical polarizability and chemical hardness-softness of a molecule. The chemical hardness is a good indicator of the chemical stability. The molecules having a large energy gap are known as hard and having a small energy gap are known as soft molecules. The soft molecules are more polarizable than the hard ones because they need small energy to excitation.



$$\psi_{\text{HOMO}} = 3.6\% 2p_x(\text{C}^{17}) + 3.5\% 2p_y(\text{N}^{16}) + 3.5\% 2p_x(\text{C}^4) - 3.4\% 2p_y(\text{N}^6) + 3.4\% 2p_x(\text{N}^{16}) + 3.4\% 2p_y(\text{C}^{17})$$

$$\psi_{\text{LUMO}} = 6.7\% 2p_x(\text{C}^2) - 6.7\% 2p_x(\text{C}^{13}) - 4.7\% 2p_y(\text{C}^2) - 4.7\% 2p_y(\text{C}^{13}) - 2.9\% 2p_y(\text{C}^4) - 2.9\% 2p_y(\text{C}^{17})$$

Figure 2. Electron distribution of HOMO – 1 and LUMO – 2 for [Zn(2-Aminothiazole)₂Br₂].

High values of E_{HOMO} have a tendency of the molecule to donate electrons to appropriate acceptor molecules with low energy, empty molecular orbitals.

$$E_{\text{HOMO}} = -22.692 \text{ kJ/mol}$$

$$E_{\text{LUMO}} = -3.192 \text{ kJ/mol}$$

$$\Delta E_{\text{LUMO-HOMO}} = 19.5 \text{ kJ/mol}$$

The energy of the lowest unoccupied molecular orbital indicates the ability of the molecule to accept electrons. The lower value of E_{LUMO} , the more probable it is that the molecule would accept electrons. Lower value in the HOMO and LUMO energy gap explains the eventual charge transfer interactions taking place

within the molecule. Surfaces for the frontier orbitals were drawn to understand the bonding scheme of present compound (Fig.2). The results for the calculations of the ionization potential (I) and the electron affinity (A) by application of the Koopman's theorem [18] are shown. According to the Hartree-Fock theorem, the frontier orbital energies are given by: $I = -E_{\text{HOMO}} = 22.692$ kJ/mol; $A = -E_{\text{LUMO}} = 3.192$ kJ/mol. This theorem establishes a relation between the energies of the HOMO and the LUMO and the ionization potential and the electron affinity, respectively.

Although no formal proof of this theorem exists within DFT, its validity is generally accep-

ted. Electronegativity (χ), chemical potential (μ) and global hardness (η), their operational and approximate definitions for $[\text{Zn}(2\text{-Aminothiazole})_2\text{Br}_2]$ are: $\chi = -\mu = (I + A)/2 = 12.942$ kJ/mol; $\eta = (I - A)/2 = 9.75$ kJ/mol.

3. Vibrational Spectral Analysis

The vibrational spectra of 2-Aminothiazole and $[\text{Zn}(2\text{-Aminothiazole})_2\text{Br}_2]$ were calculated by DFT with B3LYP functional having extended basis sets 6-31G(d,p). The experimental assignments of IR for several vibrations, IR theoretical and relative intensities are reported in Table 3.

Table 3. Experimental and calculated characteristic frequencies (cm^{-1}), IR intensity and probable assignments of 2-Aminothiazole and $[\text{Zn}(2\text{-Aminothiazole})_2\text{Br}_2]$

2-Aminothiazole			$[\text{Zn}(2\text{-Aminothiazole})_2\text{Br}_2]$			Assignments ^b
Experimental frequencies [19] ^a	B3LYP/6-31G(d,p)		Experimental frequencies [17]	B3LYP/6-31G(d,p)		
	Scaled	I _{Abs}		Scaled	I _{Abs}	
–	3686	29	–	3683	108	$\nu_{\text{assym}(\text{NH})}; (\text{NH}_2)$
3413 <i>w</i>	3569	37	–	3401	614	$N_{\text{sym}(\text{NH})}; (\text{NH}_2)$
3293 <i>w</i>	3224	10	–	3243	19	$\nu_{(\text{C-H})}$
1764 <i>s</i>	1653	186	–	1679	327	$\delta_b(\text{NH}_2); \nu_{(\text{C=N})}$
1629 <i>m</i>	1588	73	–	1595	32	$\delta_b(\text{NH}_2); \nu_{(\text{C=N})}; \nu_{(\text{C=C})}$
1527 <i>m</i>	1544	52	–	1573	217	$\delta_b(\text{NH}_2); \nu_{(\text{C=N})}; \nu_{(\text{C=C})}$
1361 <i>s</i>	1359	44	–	1389	102	<i>Rband</i> ; $\nu_{(\text{C-H})}$
1327 <i>s</i>	1305	54	–	1384	97	<i>Rband</i> ; $\nu_{(\text{C-H})}$
1277 <i>ms</i>	1243	24	–	1246	69	$\delta_t(\text{NH}_2); \nu_{(\text{C-N})}; \nu_{(\text{C-H})}$
1070 <i>s</i>	1054	47	–	1079	85	$\delta_t(\text{NH}_2); \text{Rband}$
769 <i>s</i>	754	12	–	745	111	<i>Rband</i> ; $\nu_{(\text{C-S})}$
709 <i>s</i>	700	13	–	706	19	<i>Rband</i>
695 <i>ms</i>	650	46	–	651	143	<i>Rband</i> ; $\nu_{(\text{C-S})}$
661 <i>vs</i>	644	158	–	615	21	<i>Rband</i>
542 <i>s</i>	556	61	–	525	45	<i>Rband</i> ; $\delta_w(\text{NH}_2)$
517 <i>ms</i>	510	103	–	517	33	$\delta_w(\text{NH}_2)$
–	292	36	400	409	36	$\delta_r(\text{NH}_2)$
–	–	–	398	377	144	$\delta_t(\text{NH}_2)$
–	–	–	269	266	20	<i>Rband</i> ; $\delta_r(\text{NH}_2)$
–	–	–	223	221	24	$\nu_{(\text{Zn-Br})}$
–	–	–	215	198	16	$\nu_{(\text{Zn-N})}$
–	–	–	177	179	0.2	$\nu_{(\text{Zn-N})}; \nu_{(\text{Zn-Br})}$
–	–	–	168	171	0.4	<i>Rband</i> ; $\delta_r(\text{NH}_2)$

Scale factors of 0.9613 for calculated frequencies with B3LYP/6-31G(d,p)

(a) *s* - strong; *m* - medium; *w* - weak; *vw* - very weak

(b) ν - stretching; *ss* - symmetric; *ass* - asymmetric; δ_b - bending; δ_r - rocking; δ_w - wagging; δ_t - twisting; *Rband* - ring deformation

I_{Abs}-Theoretical infrared intensities

Frequencies recorded experimentally for 2-Aminothiazole and for $[\text{Zn}(2\text{-Aminothiazole})_2\text{Br}_2]$ in far IR were compared with the calculated frequencies obtained by DFT/B3LYP methods with 6-31G(d,p) basis sets. In order to improve

the calculated values in agreement with the experimental values, it is necessary to scale down the calculated harmonic frequencies. After scaling, the theoretical frequencies will match well with the experimental ones. These assignments

are important to understand the molecular structure and biological activity of the title molecule. Any discrepancies noted between the observed and the calculated wavenumbers due to the fact that the calculations were actually performed on single (isolated) molecules in the gaseous state. Thus some reasonable deviations from the experimental values seem to be justified.

CONCLUSION

In the present investigation the molecular structure, vibrational frequencies and HOMO–LUMO analysis of $[\text{Zn}(\text{2-Aminothiazole})_2\text{Br}_2]$ were studied using ab initio HF and DFT (B3LYP/6-31G(d,p)) calculation. The results calculated methods indicate that B3LYP is superior to HF, probably because of the fact that the former includes some of the effects of electron correlation. The vibrational frequencies of the fundamental modes of the compound were precisely assigned, analyzed and the theoretical results were compared with the experimental vibrations. Any discrepancy noted between the observed and calculated frequencies may be due to the fact that the calculations have been actually done on a single molecule in the gaseous state contrary to the experimental values recorded in the presence of inter-molecular interactions. HOMO–LUMO studies reveal the intra molecular charge transfer through conjugated system. The Mulliken charges calculated by B3LYP/6-31G(d,p) method were reported.

REFERENCES

- Aoki, K., M. Inaba, S. Teratani, H. Yamazaki and Y. Miyashita. *Inorg. Chem.*, **33**, (1994), p. 3018.
- Garnovskii, A. D., O.A. Osipov, L.I. Kuznetsova, and N.N. Bogdashev. *Russ. Chem. Rev.*, **42**, (1973), p. 177.
- Shepherd, R.E. and S. Zhang. *Trans. Metal Chem.*, **19**, (1994), p. 146.
- Manju, Kishore D. and D. Kumar. *J. Coord. Chem.*, **64**, (2011), p. 2130.
- Dixon, M. and E.C. Webb. *Enzyme inhibitors. In Enzymes. Academic Press Inc., New York, (1964), p. 315.*
- Sigel, H. and D.B. McCormick. *Acc. Chem. Res.*, **3**, (1970), p. 201.
- Neelakantan, M. A., S.S. Marriappan, J. Dharmaraja, T. Jeyakumar, and K. Muthukumar. *Spectrochim. Acta Mol. Biomol. Spectrosc.*, **71**, (2008), p. 628.
- Raman, N., Raja S. Johnson., J. Joseph, and Raja, J. Dhaveethu. *J. Chil. Chem. Soc.*, **52**, (2007), p. 1138.
- Gaussian 03, Revision B.04, Frisch, M.J., G.W. Trucks, H.B. Schlegel, G.E. Scuseria, M.A. Robb, J.R. Cheeseman, J.A. Montgomery Jr., T. Vreven, K.N. Kudin, J.C. Burant, J.M. Millam, S.S. Iyengar, J. Tomasi, V. Barone, B. Mennucci, M. Cossi, G. Scalmani, N. Rega, G.A. Petersson, H. Nakatsuji, M. Hada, M. Ehara, K. Toyota, R. Fukuda, J. Hasegawa, M. Ishida, T. Nakajima, Y. Honda, O. Kitao, H. Nakai, M. Klene, X. Li, J.E. Knox, H.P. Hratchian, J.B. Cross, V. Bakken, C. Adamo, J. Jaramillo, R. Gomperts, R.E. Stratmann, O. Yazyev, A.J. Austin, R. Cammi, C. Pomelli, J.W. Ochterski, P.Y. Ayala, K. Morokuma, G.A. Voth, P. Salvador, J.J. Dannenberg, V.G. Zakrzewski, S. Dapprich, A.D. Daniels, M.C. Strain, O. Farkas, D.K. Malick, A.D. Rabuck, K. Raghavachari, J.B. Foresman, J.V. Ortiz, Q. Cui, A.G. Baboul, S. Clifford, J. Cioslowski, B.B. Stefanov, G. Liu, A. Liashenko, P. Piskorz, I. Komaromi, R. L-Martin, D.J. Fox, T. Keith, M.A. Al-Laham, C. Y. Peng, A. Nanayakkara, M. Challacombe, P.M.W. Gill, B. Johnson, W. Chen, M.W. Wong, C. Gonzalez, J.A. Pople, Gaussian, Inc., Wallingford CT, (2004).
- Becke, A. D. *J. Chem. Phys.*, **98**, (1993), p. 5648.
- Lee C. T., W.T. Yang, R.G. Parr. *Phys. Rev.*, **37**, (1988), p. 785.
- Parr, R. G. and W. Yang. *Density-functional theory of atoms and molecules, Oxford university press, 16, (1989).*
- Mulliken, R. S. *J. Chem. Phys.*, **23**, (1955), p. 1833.
- Onsager, L. *J. Am. Chem. Soc.*, **58**, (1936), p. 1486.
- HyperChem for Windows, Release 5.1, Hyper Cube, Inc.
- Ugo Varetto, <MOLEKEL Version>; Swiss National Supercomputing Centre: Lugano (Switzerland).
- Davarski, K., J. Macicek, and L. Konovalov. *J. Coord. Chem.*, **38**, (1996), p. 123.
- Sastri, V.S., J.R. Perumareddi. *Corros. Sci.*, **53**, (1997), p. 617.
- www.hanhonggroup.com/ir/iren/B41028.h

ГЕОМЕТРИЧНА ОПТИМИЗАЦИЯ НА МОНОМЕРНИ ФРАГМЕНТИ ОТ МОЛИБДЕНОВИ КОМПЛЕКСИ С КВАНТОВОХИМИЧНИ МЕТОДИ

Виктория Трифонова, Севдалина Турманова, Емилия Иванова, Красимир Василев

GEOMETRIC OPTIMIZATION OF MONOMER FRAGMENTS OF MOLYBDENUM COMPLEXES BY QUANTUM METHODS

Victoria Trifonova, Sevdalina Turmanova, Emilya Ivanova, Krassimir Vassilev
E-mail: sturmanova@btu.bg

ABSTRACT

The geometric optimization of monomer fragments of molybdenum complexes with N,N-Dimethylbenzylamine, N,N-Dimethyldodecylamine, and N,N-Dimethylbutylamine were carried out by the semi-empirical quantum chemical method ZINDO/1 from HyperChem software package. The lengths of bonds, valence and torsion angles of fragments in coordination structures were calculated. The full energy of molybdenum (VI) complexes in the monomer fragments varies from -180,968.486 to -101,712.16 kcal/mol. The study of the complexes provides reasons to suggest the probable stereostructure of the three monomer fragments MoO₂(DMBA)₂, MoO₂(DMDDA)₂, and MoO₂(DMBEA)₂.

Key words: molybdenum complexes, stereostructure, geometric optimization, quantum chemical methods

ВЪВЕДЕНИЕ

Молибденът фокусира интереса на групи изследователи с разнообразните си химични състояния, проявяващи се в различни степени на окисление, координационни числа и геометрия. Той играе важна роля в биологични процеси, защото е единственият преходен метал от шеста група, участващ като кофактор на ензими със съществено значение за жизнените процеси в човешкия организъм. Взаимодействията на молибден с органични съединения са обект на много изследвания. Подготовката и охарактеризирането на молибденови комплекси на основата на индивидуални съединения - носители с подходящи функционални групи е една от обещаващите и интересни изследователски ниши, значително разширяваща възможностите за практическото използване на комплексите. Реакциите на координация на различни лиганди с молибденилни йони и образуване на нови структури на получените комплекси са изследвани в редица публикации [1-8]. Комплексите на Мо (VI) са едни от най-добрите катализатори за селективни окислителни

реакции, катализиращи преноса на кислороден атом към органичен субстрат [2]. Видът на лигандите, структурата на комплексите и реакционните условия имат определящ и значим ефект върху каталитичната активност на Мо (VI) комплекси. С цел да се проучи ефектът на лиганда и сложната хелатна структура върху каталитична активност на комплексите, е наложително да бъде оценена геометрията на мономерните фрагменти, изграждащи комплексната система [8]. В резултат на тази потребност, изследванията на няколко изследователски групи са фокусирани върху разработването на нови Мо (VI) комплекси и техните потенциални приложения [1-6]. *Weare и съавт.* [7] съобщават за синтез на молибденови комплекси, съдържащи хибридни триамидоаминни лиганди [(ХексаизопропилтерфенилNCH₂CH₂)₂NCH₂CН₂Арил]₃. Тези лиганди се свързват в началото с преходен метал със сравнително висока степен на окисление (III + или по-висока) в тетраедричен модел. Авторите показват също, че донорните лиганди могат да ускорят скоростта на реакциите, свързани с каталитична редукция [7]. Настоящото изследване е насочено към анализирането на факторите,

които влияят на геометрията на стабилизиране на комплексите на Мо (VI) чрез провеждане на оптимизация с квантовохимични методи. Получените серии от комплексни съединения на молибденилни йони с третични амини могат също така да послужат като модели, позволяващи по-добро разбиране на последиците от промените в електронните и свойства на съединенията върху тяхна последваща каталитична активност.

ЕКСПЕРИМЕНТ

1. Използвани материали и реактиви

$\text{Na}_2\text{MoO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, HNO_3 , $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ (*Fluka, Switzerland*), *N,N*-Диметилбутиламин (ДМБА), *N,N*-Диметилбензиламин (ДМББА), *N,N*-Диметилдодециламин (ДМДДА), NaOH (*Sigma-Aldrich, USA*).

2. Комплексообразуване

2. 1. Получаване на комплекси на *N,N*-Диметилбензиламин, *N,N*-Диметилдодециламин, *N,N*-Диметилбутиламин с Мо йони във водни разтвори

Към 20 mL бидестилирана H_2O се прибавят 1,2 g от $\text{Na}_2\text{MoO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ($4,96 \times 10^{-3}$ M) и разтворът се подкислява с разредена HNO_3 до pH 2,0 – 2,2. Към 20 mL бидестилирана H_2O се прибавят 1,0 g *N,N*-Диметилбутиламин ($1,38$ mL, $9,92 \times 10^{-3}$ M) и разтворът се подкислява до pH 2,0 – 2,2. Двата разтвора се смесват при интензивно разбъркване при стайна температура. Получената утайка се филтрува и промива с бидестилирана H_2O до неутрална реакция. Суши се под вакуум до постоянно тегло. По подобен начин са получени молибденовите комплекси с *N,N*-Диметилбензиламин и *N,N*-Диметилдодециламин.

3. Методи за анализ

Геометричната оптимизация на изследваните мономерни (бидентатни) фрагменти на комплексни съединения на Мо (VI) във вакуум е извършена с помощта на полуемпиричния квантово-химичен метод *ZINDO/1* от програмния пакет *HyperChem 7.0* [9], използвайки стандартната параметризация за атома на молибдена [10]. Структурите на молекулите са предварително определени с метода на Молекулна механика от същия програмен пакет. При квантово-химичните изчисления е приложен оптимизационният алгоритъм на *Fletcher-Reeves*. Молекулите със затворени

обвивки обикновено се изчисляват в приближението на ограничителния метод на *Hartree-Fock* (*OХФ, RHF-Restricted Hartree-Fock*), известен също като спин-ограничителен метод на *Hartree-Fock*.

Инфрачервена спектроскопия

Инфрачервените спектри на образците са регистрирани във вид на таблетки от KBr на спектрофотометър *Bruker (Germany), FT-IR Tensor-27*, в интервала $4000 - 400 \text{ cm}^{-1}$.

РЕЗУЛТАТИ И ОБСЪЖДАНЕ

Получените комплекси на молибдена са охарактеризирани с ИЧ спектроскопия. ИЧ спектрите показват характеристичните ивици на $\text{Mo}=\text{O}$ връзката за симетрични и асиметрични валентни трептения: ДМБА–Мо -952 и 876 cm^{-1} , за ДМДДА–Мо -943 и 878 cm^{-1} и за ДМББА–Мо -949 и 881 cm^{-1} . След комплексообразуване се наблюдават и нови ивици, които характеризират връзката $\text{Mo}-\text{N}$ съответно при 434 cm^{-1} , 435 cm^{-1} и 462 cm^{-1} [1,11,12].

За стереохимията на координационните съединения на преходни метали с електронна конфигурация d^0 иратно-свързани лиганди, каквито са съединенията на Мо (VI), са известни следните особености [13,14]:

-кратно-свързаните лиганди ($\text{O}=\text{, N}\equiv$) се разполагат в *cis*-позиция един спрямо друг;

-въвеждането наратно-свързан лиганд в σ -свързан октаедричен комплекс води до силно удължаване на връзката в *trans*-положение към заместителя.

Изчислените процедури довеждат до определяне на най-стабилната електронна конфигурация за геометрията на молекулата, определена от *Z*-матрицата. След геометричното оптимизиране на молекулите на съединенията е избрана геометрията с минимална енергия. Квантово-химичните изчисления са извършени при вариране на всички дължини на химични връзки, на валентни и торзионни ъгли, с прилагане на оптимизационния алгоритъм на *Fletcher-Reeves* и критерий за край на итерационна процедура. Резултати от изчислените дължини на връзки, (Å) са представени в таблица 1.

В таблици 2, 3 и 4 са представени изчислените дължини на връзки, валентни и торзионни ъгли на фрагментите, като в структура $\text{MoO}_2(\text{ДМБА})_2$, валентният ъгъл $\text{O}=\text{Mo}=\text{O}$ има стойност $107,610, \text{ deg}$; в структура

MoO₂(ДМДДА)₂ приема стойност 107,781, стойност 108,035, deg.
deg и в структура MoO₂(ДМБЕА)₂ съответно

Таблица 1. Изчислени дължини на връзките (Å) метал-лиганд на комплексни съединения на Мо (VI) - мономерни фрагменти на структура MoO₂(ДМБА)₂, MoO₂(ДМДДА)₂ и MoO₂(ДМБЕА)₂

Съединение	O = Mo = O	Mo - N _{trans}	Mo - N _{cis}
MoO ₂ (ДМБА) ₂	1,76; 1,76	2,30	2,30
MoO ₂ (ДМДДА) ₂	1,76; 1,76	2,31	2,31
MoO ₂ (ДМБЕА) ₂	1,76; 1,76	2,31	2,30

Таблица 2. Резултати от геометричната оптимизация на мономерен фрагмент – MoO₂(ДМБА)₂, изчислен с ZINDO/1

Номер на атома във фрагмента	Дължина на връзки, Å	Номер на атома във фрагмента	Валентни ъгли, deg	Номер на атома във фрагмента	Торзионни ъгли, deg
C ₄₀ -C ₁₉	1,48	H ₄₆ -C ₄₀ -C ₁₉	111,71	H ₄₆ -C ₄₀ -C ₁₉ -C ₁₈	-179,97
C ₁₉ -C ₁₈	1,49	C ₄₀ -C ₁₉ -C ₁₈	113,20	C ₄₀ -C ₁₉ -C ₁₈ -C ₁₇	179,60
C ₁₈ -C ₁₇	1,49	C ₁₉ -C ₁₈ -C ₁₇	112,32	C ₁₉ -C ₁₈ -C ₁₇ -N ₅	-179,56
C ₁₇ -N ₅	1,44	C ₁₈ -C ₁₇ -N ₅	115,37	C ₁₈ -C ₁₇ -N ₅ -C ₃	67,39
N ₅ -C ₃	1,43	C ₁₇ -N ₅ -C ₃	109,07	C ₁₈ -C ₁₇ -N ₅ -C ₆	-58,47
N ₅ -C ₆	1,44	C ₁₇ -N ₅ -C ₆	113,89	C ₃ -N ₅ -Mo ₄ -O ₃₉	40,64
N ₅ -Mo ₄	2,30	C ₁₇ -N ₅ -Mo ₄	131,67	O ₃₈ -Mo ₄ -N ₂ -C ₁	40,87
Mo ₄ -O ₃₉	1,76	N ₅ -Mo ₄ -O ₃₉	104,39	Mo ₄ -N ₂ -C ₁ -H ₃₁	44,41
Mo ₄ -O ₃₈	1,76	O ₃₉ -Mo ₄ -O ₃₈	107,61	Mo ₄ -N ₂ -C ₂₀ -H ₂₅	-43,56
Mo ₄ -N ₂	2,30	O ₃₈ -Mo ₄ -N ₂	104,38	Mo ₄ -N ₂ -C ₂₀ -H ₃₇	70,17
N ₂ -C ₁	1,43	Mo ₄ -N ₂ -C ₁₁	86,91	C ₁ -N ₂ -C ₂₀ -H ₃₇	-55,64
N ₂ -C ₁₁	1,44	Mo ₄ -N ₂ -C ₁	101,36	C ₁₁ -N ₂ -C ₂₀ -H ₂₅	64,77
C ₂ -C ₂₀	1,44	Mo ₄ -N ₂ -C ₂₀	131,55	H ₃₇ -C ₂₀ -C ₂₁ -H ₃₅	64,77
C ₂₀ -C ₂₁	1,49	C ₁ -N ₂ -C ₂₀	109,08	C ₁ -N ₂ -C ₂₀ -C ₂₁	67,58

Таблица 3. Резултати от геометричната оптимизация на мономерен фрагмент – MoO₂(ДМДДА)₂, изчислен с ZINDO/1

Номер на атома във фрагмента	Дължина на връзки, Å	Номер на атома във фрагмента	Валентни ъгли, deg	Номер на атома във фрагмента	Торзионни ъгли, deg
C ₃₉ -C ₃₈	1,49	C ₃₉ -C ₃₈ -C ₃₇	114,81	C ₃₉ -C ₃₈ -C ₃₇ -C ₃₆	-64,29
C ₃₈ -C ₃₇	1,49	C ₃₈ -C ₃₇ -C ₃₆	114,61	C ₃₈ -C ₃₇ -C ₃₆ -C ₃₅	-175,28
C ₃₆ -C ₃₅	1,49	C ₃₆ -C ₃₅ -N ₂₆	115,69	C ₃₆ -C ₃₅ -N ₂₆ -C ₂₇	-49,80
C ₃₅ -N ₂₆	1,44	C ₃₅ -N ₂₆ -C ₂₇	111,12	C ₃₅ -N ₂₆ -C ₂₈ -H ₃₄	34,53
N ₂₆ -Mo ₁	2,31	C ₃₅ -N ₂₆ -C ₂₈	113,49	C ₂₇ -N ₂₆ -C ₂₈ -H ₃₃	-76,62
N ₂₆ -C ₂₇	1,43	C ₂₇ -N ₂₆ -Mo ₁	101,05	C ₂₇ -N ₂₆ -Mo ₁ -O ₅₀	-46,34
N ₂₆ -C ₂₈	1,44	N ₂₆ -Mo ₁ -O ₅₀	104,54	O ₅₁ -Mo ₁ -N ₂ -C ₃	-41,61
Mo ₁ -O ₅₀	1,76	O ₅₀ -Mo ₁ -O ₅₁	107,78	Mo ₁ -N ₂ -C ₃ -C ₅	-161,87
Mo ₁ -O ₅₁	1,76	O ₅₁ -Mo ₁ -N ₂	104,86	Mo ₁ -N ₂ -C ₅ -H ₅₅	174,71
Mo ₁ -N ₂	2,31	Mo ₁ -N ₂ -C ₁₆	86,41	Mo ₁ -N ₂ -C ₃ -H ₄	-39,36
N ₂ -C ₁₆	1,44	Mo ₁ -N ₂ -C ₃	101,32	N ₂ -C ₃ -C ₅ -H ₂₁	44,39

Таблица 4. Резултати от геометричната оптимизация на мономерен фрагмент – $\text{MoO}_2(\text{DMBEA})_2$, изчислен с ZINDO/1

Номер на атома във фрагмента	Дължина на връзки, Å	Номер на атома във фрагмента	Валентни ъгли, deg	Номер на атома във фрагмента	Торзионни ъгли, deg
C ₁ -C ₂	1,39	C ₁ -C ₂ -C ₃	119,99	C ₁ -C ₂ -C ₃ -C ₄	0,80
C ₂ -C ₃	1,39	C ₂ -C ₃ -C ₄	121,11	C ₂ -C ₃ -C ₄ -C ₅	-0,57
C ₃ -C ₄	1,40	C ₃ -C ₄ -C ₅	118,22	C ₃ -C ₄ -C ₅ -C ₆	0,56
C ₄ -C ₅	1,40	C ₄ -C ₅ -C ₆	120,76	C ₄ -C ₅ -C ₆ -C ₁	-0,78
C ₅ -C ₆	1,39	C ₅ -C ₆ -C ₁	120,19	C ₄ -C ₇ -N ₁₀ -C ₁₁	-64,74
C ₄ -C ₉	1,47	C ₄ -C ₇ -N ₁₀	108,14	C ₄ -C ₇ -N ₁₀ -C ₁₂	58,83
C ₉ -N ₁₀	1,44	O ₂₁ -Mo ₁₉ -O ₂₀	108,03	C ₇ -N ₁₀ -Mo ₁₉ -N ₂₂	40,86
N ₁₀ -C ₁₂	1,44	C ₁₂ -N ₁₀ -Mo ₁₉	99,78	C ₁₂ -N ₁₀ -Mo ₁₉ -O ₂₁	42,08
N ₁₀ -Mo ₁₉	2,31	N ₁₀ -Mo ₁₉ -O ₂₁	108,10	O ₂₀ -Mo ₁₉ -N ₂₂ -C ₂₄	158,12
Mo ₁₉ -O ₂₁	1,76	O ₂₀ -Mo ₁₉ -N ₃₀	103,13	O ₂₀ -Mo ₁₉ -N ₂₂ -C ₃₁	46,35

Анализът на заселеностите на атомните орбитали (АО) на молибдена определя наличие на електронна конфигурация на валентния електронен слой - $\text{MoO}_2(\text{DMDDA})_2 = 4d^{4.10}5s^{1.02}5p^{1.23}$. Скруктурата свидетелства, че е налице пренос на електронна плътност от молекулите на лигандите към свободните орбитали на молибдена, като значително е надценена заселеността на $5s$ - и $5p$ - атомните орбитали на молибдена. Този резултат може да доведе до неправилния извод за по-здрава координационна връзка, отколкото е тя в действителност, но той е типичен за полуемпиричните квантово-химични методи.

В последните три колони на таблица 2.1 са посочени енергиите на най-високата заета молекулна орбитала (НОМО-) и тази на най-ниската свободна (LUMO-). Те се наричат

още гранични молекулни орбитали и определят до голяма степен свойствата на молекулната система като стерично поведение при заместване на лиганди и химичната ѝ реакционна способност. Във всички координационни съединения НОМО- орбиталата е съставена от атомните орбитали на лигандите. За разлика от НОМО-, LUMO- орбиталата на всички комплексни съединения е съставена предимно от АО на молибдена и частично от p_y - АО на свързаните с него кислороден и азотен атоми на съответната структура. (Таблица 6). Видно от таблица 5, преобладаващият характер на LUMO- орбиталата в съединенията е $5s$ - и значително по-малко $5p$. За сметка на това, следващите свободни орбитали притежават изцяло $4d$ -поведение.

Таблица 5. Заселености на АО на молибдена в изследваните мономерни фрагменти на комплексите

Съединение	5s	5p _x	5p _y	5p _z	4d _z ²	4d _{xz}	4d _{yz}	4d _{x²-y²}	4d _{xy}
MoO ₂ (DMBA) ₂	1,012	0,445	0,445	0,349	0,705	0,733	0,769	0,598	1,305
MoO ₂ (DMDDA) ₂	1,020	0,445	0,423	0,369	0,757	0,745	0,696	1,127	0,781
MoO ₂ (DMBEA) ₂	1,029	0,417	0,400	0,417	0,896	0,745	0,652	0,831	0,975

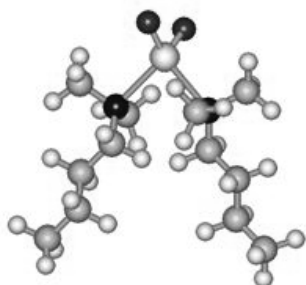
Таблица 6. Резултати от изчисления на електронна структура на комплекси на Mo (VI) в изследваните мономерни фрагменти

Съединение	ϕ _{Mo}	E _{НОМО} (ev)	E _{LUMO} (ev)	ΔE (НОМО-LUMO) (ev)
MoO ₂ (DMBA) ₂	-0,365	-4,623	4,857	9,480
MoO ₂ (DMDDA) ₂	-0,367	-4,557	4,795	9,352
MoO ₂ (DMBEA) ₂	-0,367	-4,621	4,766	9,387

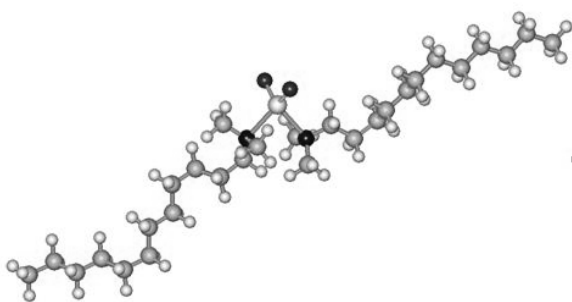
Таблица 7. Резултати от изчислената пълна енергия на комплекси на Мо (VI) в изследваните мономерни фрагменти

Съединение	Пълна енергия (a.u)	Пълна енергия (kcal/mol)
MoO ₂ (ДМБА) ₂	-162,085	-101712,160
MoO ₂ (ДМДА) ₂	-288,385	-180968,486
MoO ₂ (ДМБЕА) ₂	-197,955	-124221,193

Резултатите, представени в Таблица 7, показват, че пълната енергия на комплексите на молибден (VI) в изследваните мономерни фрагменти се изменя от -180968,486 до -101712,16 kcal/mol. На база на анализирания ИЧ спектри, настоящите изследвания и литературни данни на Фиг. 1, 2 и 3 са представени вероятните структури на комплексите.



Фиг. 1. Вероятна стереоструктура на MoO₂(ДМБА)₂ – мономерен фрагмент, ZINDO/1.



Фиг. 2. Вероятна стереоструктура MoO₂(ДМДА)₂ – мономерен фрагмент, ZINDO/1.



Фиг. 3. Вероятна стереоструктура MoO₂(ДМБЕА)₂ – мономерен фрагмент, ZINDO/1.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Получени са комплекси на молибденилни йони с третични амини *N,N*-Диметилбензиламин, *N,N*-Диметилдодециламин и *N,N*-Диметилбутиламин. С квантово-химичен метод е извършена геометрична оптимизация на мономерни фрагменти от комплексите. Показано е, че в трите структури MoO₂(ДМБА)₂, MoO₂(ДМДА)₂ и MoO₂(ДМБЕА)₂, валентният ъгъл O=Mo=O заема стойности от 107,610 до 108,035, deg. Определени са енергиите на най-високата заета (HOMO-) и на най-ниската свободна (LUMO-) молекулни орбитали. Доказано е, че преобладаващият характер на LUMO-орбиталата в комплексните съединенията е 5s- и значително по-малко 5p, като следващите свободни орбитали притежават изцяло 4d- поведение. Определени са заселеностите на атомните орбитали на молибдена. Резултатите свидетелстват за електронна конфигурация на валентния електронен слой 4d^{4.10}5s^{1.02}5p^{1.23} и наличие на пренос на електронна плътност от молекулите на лигандите към свободните орбитали на молибдена. Получените комплексни съединения ще бъдат изследвани като каталитични системи в органичния синтез.

ЛИТЕРАТУРА

1. Colorado-Peralta, R., M. Sanchez-Vazquez, I. Hernández-Ahuactzi, S. Sánchez-Ruiz, R. Contreras, A. Flores-Parra and S. Castillo-Blum. *Polyhedron*, **48**, (2012), 72–79.
2. Bagherzadeh, M., M. Haghdoost, A. Ghanbarpour, M. Amini, H. Khavasi, E. Payab, A. Ellern and L. Woo. *Inorganica Chimica Acta*, **411**, (2014), 61–66.
3. Holma, R., E. Solomon, A. Majumdera and A. Tenderholt. *Coordination Chemistry Reviews*, **255**, (2011), 993–1015.
4. Mo, S. and B. Koo. *Bulletin Korean Chemical Society*, **20**, (1999), 1105 – 1107.
5. Rajapakshe, A., R. Snyder, A. Astashkin, P. Bernardson, D. Evans, C. Young, D. Evans and J. Enemark. *Inorganica Chimica Acta*, **362**, (2009), 4603–4608.
6. Wang, G., G. Chen, R. Luck, Z. Wang, Z. Mu, D. Evans and X. Duan. *Inorganica Chimica Acta*, **357**, (2004), 3223–3229.
7. Weare, W., R. Schrock, A. Hock, and P. Müller. *Inorganic Chemistry*, **45**, (2006), 9185–9196.
8. Vassilev, Kr., S. Turmanova, E. Ivanova and V. Trifonova. *Journal of Biomaterials and Nanobiotechnology*, **4**, (2013), 28–36.
9. HyperChem for Windows, Release 7.0, Hypercube, Inc.
10. Anderson, P., T. Cundary and M. Zerne. *International Journal Quantum Chemistry*, **39** (1991), 31–45.
11. Lei, X., and N. Chelamalla. *Polyhedron*, **49**, (2013), 244–251.
12. Pickett, C., S. Kumar, P. Vella and J. Zubiet. *Inorganic Chemistry*, **21**, (1982), 908–917.
13. Porai-Koshit, A., and A. Atovmian. *Nauka, Moscow*, (1974), 1–229.
14. Levim, A., and P. Dyachkov. *Nauka, Moscow*, (1990), 1–256.

ПРЕСМЯТАНЕ РАЗПРЕДЕЛЕНИЕТО НА ОБЕМА НА ПОРИТЕ ПО РАЗМЕР НА АДСОРБЕНТИ И ХЕТЕРОГЕННИ КАТАЛИЗАТОРИ

Ления Гонсалвеш, Мариана Тавлиева, Веляна Георгиева, Любомир Влаев

CALCULATION OF PORE SIZE DISTRIBUTION OF ADSORBENTS AND HETEROGENEOUS CATALYSTS

Lenia Gonsalvesh, Mariana Tavlieva, Velyana Georgieva, Lyubomir Vlaev

E-mail: vlaev@btu.bg

ABSTRACT

On the basis of nitrogen adsorption-desorption isotherms at 77 K the pore size distribution of initial active aluminum hydroxide (AX) and its product obtained after 6 hours of thermal dehydration at 773 K, i.e. γ -Al₂O₃ (AO), is determined. For the purpose, 10 different calculation procedures are tested. The best results are achieved using the calculation procedure of Pierce. On the basis of the obtained results, it can be concluded that the values of the specific surface area and pore volume of active aluminum oxide decrease after thermal dehydration at 773 K.

Key words: nitrogen adsorption isotherm, hysteresis loop, pore size distribution, calculation procedures

ВЪВЕДЕНИЕ

Известно е, че в хода на някои адсорбционни изотерми се появява несъвпадение на десорбционния с адсорбционния клон при относителни налягания, по-високи от 0,5, при което се очертава хистерезисен участък с различна форма и големина [1–3]. Причината за това е протичането на капилярна кондензация на адсорбата в мезопорите на твърдото пористо тяло. Формата и големината на този хистерезисен участък зависи от формата и размерите на мезопорите и се явява пряко следствие от вида на пористата структура. В редица случаи, за да се охарактеризират особеностите на тази структура, е необходимо да се проведат пресмятания за разпределение обема на порите по размер и се построи съответната графична зависимост. Тези пресмятания обикновено се базират на снети адсорбционни изотерми по азот при 77 К. Възниква обаче резонният въпрос: дали за пресмятанята да се използват данните от адсорбционния, или десорбционния клон на изотермата. Освен това, в зависимост от формата на порите (цилиндрични, тороидни, бутилкообразни, ламеларни и пр.), са разработени и описани в литературата различни изчислителни процедури [1–3]. Всички те се базират на известно-

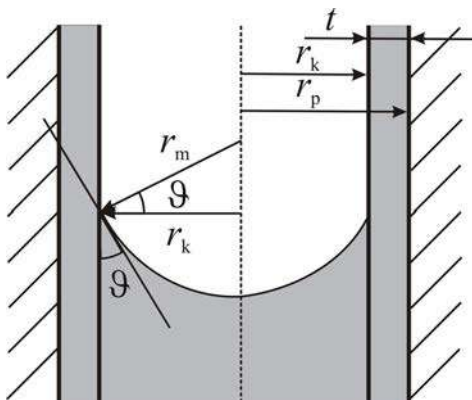
то уравнение на Гибс-Томсън, даващо връзката между относителното налягане P_i/P_o и радиуса на менискуса на капилярния кондензат r_m в пори с различна форма [1–3]:

$$\ln \frac{P_i}{P_o} = - \frac{2\sigma V_a \cos \vartheta}{RT r_m}, \quad (1),$$

където: V_a е обемът на адсорбата при дадено относително налягане P_i/P_o , σ е повърхностното напрежение на адсорбата на границата му с адсорбента при съответната температура, ϑ е граничният ъгъл на омокряне на адсорбента от адсорбата, обикновено приеман за 0° , а r_m е средният радиус на менискуса на капилярния кондензат в пори с различна форма. Понеже всички величини вдясно на горното равенство са положителни, следва, че $\ln(P_i/P_o) < 0$, респ. $P_i/P_o < 1$, или, че $P_i < P_o$. От това може да се направи извод, че капилярна кондензация на парите над вдлъбнат менискус ще протича при налягане P_i , което е по-ниско от това на наситените пари P_o . Освен това се вижда, че колкото по-малък е радиусът на кривината на менискуса r_m , толкова по-ниско е налягането P_i , при което започва да протича капилярната кондензация. След елементарно преобразуване на уравнение (1) се получава изразът:

$$r_m = -\frac{2\sigma V_m \cos \vartheta}{RT \ln(P_i/P_o)}, \quad (2),$$

който дава възможност да се изчисли радиуса на кривината на менискуса r_m при всяко едно относително налягане P_i/P_o . В горното уравнение σ е повърхностното напрежение на течния азот при 77 К (8,72 mN/m), V_m е молният обем на течния азот (34,65 cm³/mol), а ϑ е ъгълът на омокряне между капилярния кондензат и адсорбирания филм върху стената на пората на адсорбента, приеман обикновено за 0° ($\cos 0 = 1$). Като се има предвид, че в хода на адсорбционния процес паралелно протича и капилярна кондензация, то стените на порите са покрити с адсорбционна ципа с дебелина t , която зависи от стойността на относителното налягане P_i/P_o . Поради това може да се заключи, че в действителност капилярната кондензация протича не точно в пори с радиус r_p , а в нейната сърцевина с радиус r_k , в съответствие със схемата (Фиг. 1).



Фиг. 1. Сечение на цилиндрична пора с радиус r_p и връзка между r_m , r_k и r_p .

От фиг.1 се вижда, че по уравнението на Гибс-Томсън може да се изчисли не радиусът на самата пора r_p , а радиусът на менискуса на капилярния кондензат r_m . Това налага да се намери връзка между r_m , r_k и r_p . Разглеждайки най-простия случай на цилиндрична пора, може да се каже, че $r_p = r_m + t$, като при $\vartheta = 0^\circ$ и дебелина на адсорбционната ципа t , връзката между r_m , r_k и r_p ще бъде следната:

$$r_p = r_k + t, \quad (3)$$

Дебелината на адсорбционната ципа t зависи от природата на кондензата (адсорбата) и относителното му налягане P_i/P_o . Тя може да бъде определена въз основа на снета адсорб-

ционна изотерма на същия адсорбат върху адсорбент с непориста структура и известна специфична повърхност, с което се елиминира влиянието на капилярната кондензация. При тези условия, средностатистическата дебелина на адсорбционната ципа t_i се дава с израза:

$$t_i = \frac{\alpha_i V_L}{A} = f\left(\frac{P_i}{P_o}\right), \quad (4),$$

където: α_i е количеството адсорбат при дадено P_i/P_o , V_L е молният обем на течния адсорбат при съответната температура, а A е специфичната повърхност на адсорбента. С така получените стойности за t_i при различни относителни налягания се построява графично зависимостта $t_i = f(P_i/P_o)$, от която може да се определи дебелината на адсорбционната ципа при всяко едно относително налягане P_i/P_o .

Базирайки се на горните уравнения и теоретични предпоставки за формата на порите, в литературата са описани различни изчислителни процедури за пресмятане разпределението на обема на порите по размер. Такива са изчислителните процедури, предложени от Барет-Джойнер-Халенда [4], Пиърс [5], Кренстон-Инклей [6], Инес [7], Джон и Бохра [8], Робертс [9], Брукхоф и Де Бур [10], Алън [11], Долимор и Хил [12], Дубинин [13] и др. На въпроса, дали за пресмятанята да се използват данните от адсорбционния или десорбционния клон на изотермата, горните автори са единодушни, че в първият случай се получава информация за най-големия размер на порите, а във втория – за най-малкия размер на порите. Този въпрос е обстойно дискутиран в [14], където се казва, че това зависи от „степената на блокировка“ на капилярния кондензат в обема на пори с различна форма и големина. Поради това е необходимо пресмятанята да се проведат по всички гореизброени изчислителни процедури и като най-адекватно отразяваща реалната структура на порите на твърдото тяло да се избере онази, при която намерените стойности за кумулативния обем и кумулативната специфична повърхност са най-близки до тези, определени въз основа съответно на уравнението на БЕТ и това на Гурвич. В тази връзка, целта на настоящата работа е да се пресметне разпределението на обема на порите по размер на лабораторно синтезиран активен алуминиев хидроксид и получен на негова база след дехидратиране $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$.

ЕКСПЕРИМЕНТ

Обект на изследване са лабораторно синтезиран чрез сливане на разтвори от NaAlO_2 и $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$ в стехиометрично съотношение при рН 7,9 и температура 333 К алуминиев хидроксид (АХ) и получен на негова база след дехидратиране при 773 К $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ (АО). Адсорбционните изотерми по азот на изследваните образци са снети на апарат Surfer на фирмата Thermo Scientific при 77 К.

РЕЗУЛТАТИ И ОБСЪЖДАНЕ

В таблица 1 са представени резултатите за разпределението на обема на порите по размер на АХ, използвайки изчислителната процедура на *Пиърс*, модифицирана от *Ор* и *Далла Валле* [2], по която се получават стойности на кумулативната специфична повърхност и кумулативния обем на порите, най-близки до тези, определени въз основа съответно на уравнението на *БЕТ* и това на *Гурвич*. Методът се базира на цилиндричен модел на порите, вземайки под внимание само повърхността на стените на порите при различни относителни налягания.

Попълването на таблицата става по следния начин:

В колона (2) се записват стойностите на P_i/P_o през определен интервал, а в колона (3) стойностите на α_i (mmol/g), отчетени от десорбционния клон на изотермата при съответната стойност на P_i/P_o .

В колона (4) се записват стойностите на t_i при съответното P_i/P_o , пресметнати въз основа на снета адсорбционна изотерма по азот на финодисперсен непорист силикагел с априори известна специфична повърхност [2]. Изведено е следното емпирично уравнение на зависимостта $t = f(P_i/P_o)$.

$$t = \left[0,2622 - 0,1798 \frac{P_i}{P_o} - 0,3784 \left(\frac{P_i}{P_o} \right)^{26,66} \right]^{-1} \quad (5)$$

Колона (5) представлява разликата в стойностите на t_i от предходния ред и текущия ред.

В колона (6) се записват стойностите на $r_{p,i}$, изчислени по уравнение (2) за съответното относително налягане P_i/P_o . Зависимостта на $r_{p,i}$ от P_i/P_o се описва със следното емпирично уравнение:

$$r_{p,i} = \left[0,1263 - 0,1260 \left(\frac{P_i}{P_o} \right)^{0,7569} \right]^{-1} \quad (6)$$

В колона (7) се записва разликата в стойностите на $r_{p,i}$ от предходния ред и текущия ред.

В колона (8) се записва полусумата на стойностите на $r_{p,i}$, от предходния ред и текущия ред.

В колона (9) се записват стойностите на Q , изчислени в съответствие с уравнението:

$$Q = \left[r_{p,i}^* / (r_{p,i}^* - t_i) \right]^2 \quad (7)$$

В колона (10) се записват стойностите на V_i , изчислени в съответствие с израза:

$$V_i = \alpha_i V_{N_2}^L = \alpha_i 34,65, \quad (8)$$

където $V_{N_2}^L$ е молният обем на течния адсорбат, който за азота се равнява на 34,65 cm^3/mol .

В колона (11) се записват стойностите на ΔV_i изчислени като разлика в стойностите на V_i от предходния и текущия ред.

В колона (12) се записват стойностите на ΔV_f , изчислени в съответствие с израза:

$$\Delta V_f = \frac{\Delta t_i \Sigma \Delta A_p}{10}, \quad (9),$$

където стойностите на $\Sigma \Delta A_p$ се вземат от предходния ред на колона (17). $\Sigma \Delta A_p$ за ред № 1 се полага равна на нула.

В колона (13) се записват стойностите на ΔV_k , представляващи разликата $\Delta V_i - \Delta V_f$.

В колона (14) се записват стойностите на ΔV_p , пресметнати в съответствие с израза:

$$\Delta V_p = Q \Delta V_k \quad (10)$$

В колона (15) се записват стойностите на $\Sigma \Delta V_p$, представляващи сумата от $\Delta V_{p,i}$ и сумата $\Sigma \Delta V_p$ от предходния ред. $\Sigma \Delta V_p$ за ред № 1 се полага равна на нула.

В колона (16) се записват стойностите на ΔA_p , изчислени в съответствие с израза:

$$\Delta A_p = \frac{20 \Delta V_p}{r_{p,i}^*} \quad (11)$$

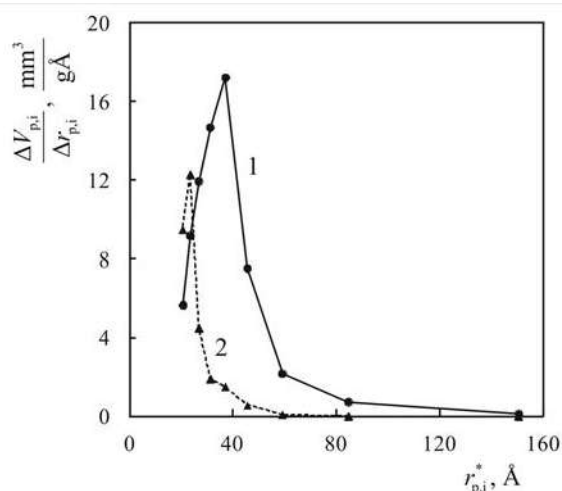
Таблица 1. Пресмятане разпределението на обема на порите по размер на АХ по метода на Пийрс [5], модифициран от Ор и Дала Валле [15].

№ по ред	$\frac{P_i}{P_0}$	α_i , mmol/g	t_i , Å	Δt_i , Å	$r_{p,i}$, Å	$\Delta r_{p,i}$, Å	$r_{p,i}^*$, Å	Q	V_i , mm ³ /g	ΔV_i , mm ³ /g	ΔV_i , mm ³ /g	ΔV_f , mm ³ /g	ΔV_k , mm ³ /g	ΔV_p , mm ³ /g	$\Sigma \Delta V_p$, mm ³ /g	ΔA_p , m ² /g	$\Sigma \Delta A_p$, m ² /g	$\frac{\Delta V_{p,i}}{\Delta r_{p,i}}$, mm ³ /gÅ
1	0,95	12,01	16,0	—	199,1	—	—	—	416,51	—	—	—	—	—	0	—	0	—
2	0,90	11,68	12,8	3,2	101,9	97,2	150,5	1,19	405,06	11,45	0	0	11,45	13,63	13,63	1,81	1,81	0,140
3	0,85	11,09	9,7	3,1	67,5	34,4	84,7	1,28	384,60	20,46	0,561	0,561	19,90	25,47	39,10	6,01	7,82	0,740
4	0,80	10,28	8,6	1,1	50,7	16,8	59,1	1,37	356,86	27,74	0,860	0,860	26,88	36,83	75,93	12,46	20,28	2,192
5	0,75	8,73	7,9	0,7	40,5	10,2	45,6	1,46	302,76	54,10	1,420	1,420	52,68	76,92	152,85	33,74	54,02	7,541
6	0,70	6,49	7,4	0,5	33,7	6,8	37,1	1,56	225,07	77,69	2,701	2,701	74,99	116,98	269,80	63,06	117,08	17,203
7	0,65	5,04	6,9	0,5	28,7	5,0	31,2	1,65	174,79	50,28	5,854	5,854	44,43	73,31	343,14	46,99	164,07	14,660
8	0,60	4,10	6,5	0,4	24,9	3,8	26,8	1,74	142,19	32,60	6,563	6,563	26,04	45,30	388,44	33,81	197,88	11,921
9	0,55	3,50	6,2	0,3	21,9	3,0	23,4	1,85	121,38	20,81	5,936	5,936	14,87	27,51	415,95	23,51	221,39	9,171
10	0,50	3,10	5,9	0,3	19,4	2,5	20,7	1,96	107,51	13,87	6,642	6,642	7,23	14,17	430,12	13,69	235,08	5,667

В колона (17) се записват стойностите на $\Sigma\Delta A_p$, представляващи сумата $\Delta A_{p,i}$ и сумата $\Sigma\Delta A_p$ от предходния ред.

В колона (18) се записват стойностите на отношението $\Delta V_{p,i}/\Delta r_{p,i}$, въз основа на които се построява графично разпределението на обема на порите по размер, като максимумът в хода на съответната крива отговаря на преобладаващия размер на порите на съответния образец. Ако в хода на тази крива се очертаят повече от един максимум, следва, че образецът се характеризира с бимодално или полимодално разпределение на обема на порите по размер.

По описания по-горе начин са направени пресмятания за разпределението на обема на порите по размер и за $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, получен след наляването на изходния активен алуминиев хидроксид при 773 К в течение на 6 часа. На Фиг. 2 за съпоставка са представени кривите за разпределението на обема на порите по размер на двата изследвани образца.



Фиг. 2. Криви на разпределението на обема на порите по размер на: 1 – АХ и 2 – АО.

Максимумът в хода на разпределителните криви на обема на порите по размер съответства на преобладаващия размер на порите на изследваните образци. От Фиг. 2 се вижда, че преобладаващият размер на порите на АХ е около 37 Å, а този на АО е около 23 Å. Може да се заключи, че и двата образца притежават мезопориста структура, като по-малкият размер на порите при АО се дължи на факта, че при дехидратацията на АХ при температура 773 К настъпва „свиване” на пористата структура на хидроксида, което е съпроводи-

но с намаляване на специфичната му повърхност от 235 m^2/g до 83 m^2/g за алуминиевия оксид. В същото време сумарният обем на порите намалява от 430,12 mm^3/g на 111,34 mm^3/g .

В заключение трябва да отбележим, че резултатите от пресмятанията за разпределението на обема на порите по размер, респ. получените стойности за кумулативната специфична повърхност и кумулативния обем на порите на изследваните проби, са най-близки до тези, определени въз основа съответно на уравнението на БЕТ и това на Гурвич, съответно 231 m^2/g и 442,6 mm^3/g за АХ и 80 m^2/g и 113,6 mm^3/g за АО, или че използваната изчислителна процедура в най-голяма степен отразява особеностите на пористата структура на изследваните образци.

ЛИТЕРАТУРА

1. Лопаткин, А. *Теоретические основы физической адсорбции*, Изд. Московского Университета, Москва, 1983, с. 344.
2. Lopatkin, A. *Teoreticheskie osnovi fizicheskoy adsorbtsii*. M., 1983.
3. Gregg, S. J. and K. S. W. Sing, *Adsorption, Surface Area, and Porosity*, Academic Press, London, 1991, p. 303.
4. Влаев, Л. *Адсорбция и катализа*, Балтика-2002, Бургас, 2014, с. 380.
5. Vlaev, L. *Adsorbtsiya i kataliza*. Baltika- 2002, Bургас, 2014.
6. Barret, E. P., L. G. Joyner and P. P. Halenda, *J. Am. Chem. Soc.*, **73**, (1951), p. 373.
7. Pierce, C., *J. Phys. Chem.*, **57**, (1953) p. 149.
8. Cranston, R. W. and F. A. Inkley, *Advans. Catal.*, **9**, (1957), p. 143.
9. Innes, W. B., *Anal. Chem.*, **29**, (1957), p. 1060.
10. John, P. T. and J. N. Bohra, *J. Phys. Chem.*, **71**, (1967), p. 4041.
11. Roberts, B. F., *J. Colloid Interface Sci.*, **23**, (1967), p. 266.
12. Broekhoff, J. C. P. and J. H. De Boer, *J. Catal.*, **9**, (1967), p. 15.
13. Allen, T., *Particle Size measurement*, Chapman & Hall, London, 1968, p. 277.
14. Dollimore, D. and G. R. Heal, *J. Colloid Interface Sci.*, **33**, (1970), p. 508.
15. Dubinin, M. M. and L. I. Kataeva, *Bull. Acad. Sci. USSR Div. Chem. Sci. (Engl. Trans.)*, **26**, (1977), p. 464.
16. Tanev, P. and L. Vlaev, *J. Colloid Interface Sci.*, **160**, (1993), p. 110.
17. Orr, C. and J. M. Dalla Valle, *Fine Particle Measurement*, Macmillan, New York, 1959, p. 271.

ОХАРАКТЕРИЗИРАНЕ ПОРИСТАТА СТРУКТУРА НА АДСОРБЕНТИ И ХЕТЕРОГЕННИ КАТАЛИЗАТОРИ

Ления Гонсалвеш, Мариана Тавлиева, Веляна Георгиева, Любомир Влаев

CHARACTERIZATION OF THE PORE STRUCTURE OF ADSORBENTS AND HETEROGENEOUS CATALYSTS

Lenia Gonsalvesh, Mariana Tavlieva, Velyana Georgieva, Lyubomir Vlaev
E-mail: vlaev@btu.bg

ABSTRACT

In the current work the types of adsorption isotherms and their hysteresis loops according to the IUPAC classification are described. Additionally, using low temperature nitrogen adsorption and Surfer apparatus of Thermo Scientific, the adsorption isotherms of black rice husks ash (BRHA) and white rice husks ash (WRHA) obtained after pyrolysis in inert atmosphere or air, respectively, are measured and subsequently evaluated. On their basis and using the BET linear equation, the specific surface area, pore volume and pore size distribution of the studied samples are calculated. The obtained results demonstrated that these samples have a sufficiently high specific surface area and pore volume and may be successfully used as inexpensive adsorbents for the adsorption of non-polar or polar molecules.

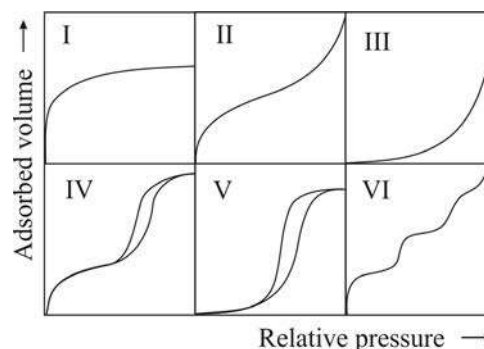
Key words: physical adsorption, adsorption isotherms, hysteresis loop, pore size distribution, rice husks ash

ВЪВЕДЕНИЕ

За охарактеризиране на пористата структура на адсорбентите и хетерогенните катализатори обикновено се използват адсорбционни методи [1–3]. За целта най-често се изследва адсорбцията на азота при 77 К и различни относителни налягания, като въз основа на получените данни се построява графично зависимостта $\alpha - P_i/P_0$. Използвайки определен математичен апарат и изчислителни процедури, се пресмятат стойностите на основните параметри, характеризиращи пористата структура на твърдото тяло – специфична повърхност A , m^2/g , обем на порите V_p , cm^3/g , среден радиус на порите r_p , Å и разпределение на обема на порите по размер $\Delta V_p/\Delta r_p$, $cm^3/g \text{ Å}$ [3,4].

В литературата са описани десетки хиляди адсорбционни изотерми [1–3], които дори и в случаите на чиста физична адсорбция съществено се различават помежду си. В зависимост от особеностите на структурата на пористото тяло, формата и размера на порите му, стойността на константата C в уравнение-

то на БЕТ и топлината на адсорбцията, С. Брунауер, Л. Деминг, У. Деминг и Е. Телер (БДДТ) предлагат една класификация, според която изотермите се свеждат до *пет* типа. В последствие към тях Хелси добавя още една стъпаловидна изотерма, която на практика, макар и сравнително рядко да се среща, представлява определен теоретичен интерес. Така, според възприетата и утвърдена от IUPAC класификация [1–3], адсорбционните изотерми се класифицират в следните *шест* групи (Фиг. 1).



Фиг. 1. Класификация на типовете адсорбционни изотерми по IUPAC.

Първият тип адсорбционна изотерма по своя ход наподобява изотермата на *Лангмюир*. Тя е характерна за микропористи структури, които не съдържат преходни (мезо-) пори. Резкият подем в хода на изотермата при ниски относителни налягания е указание за наличието на силни потенциални полета в обема на микропорите и голяма енергийна нееднородност на активните центрове по повърхността на тези пори. В тях адсорбцията се ограничава до един, максимум до два нерегулярни слоя, тъй като размерът им е съпоставим с този на молекулите на адсорбтива. При това, още при много ниски относителни налягания протича обемно запълване на порите, като теоретичната трактовка на адсорбцията става по законите на *персорбцията*.

Вторият тип изотерма е апроксимация на изотермата на *БЕТ* за непористи, фино дисперсни материали. Наличието на стръмен участък в хода на изотермата след определено относително налягане е указание за протичането на полимолекулна адсорбция и капиларна кондензация в пространствата между отделните частици на твърдото тяло. При това, колкото по-голяма е стойността на константата *C* в уравнението на *БЕТ*, толкова по-ясно изразен и стръмен е началният участък на изотермата.

Третият тип изотерма при ниски относителни налягания е силно изпъкнала към абсцисната ос, след което следва дълъг и стръмен ход. Такива изотерми са характерни за макропористи структури или за адсорбати, при които взаимодействията между молекулите от първия слой и повърхността на адсорбента са много слаби. Взаимодействията между молекулите от следващите слоеве обаче са много силни, което обяснява и стръмния ход на изотермата след определено относително налягане. В този случай адсорбцията протича по т.нар. „*кооперативен*” механизъм, при който адсорбираните вече молекули служат като притегателни центрове, върху които се адсорбират други молекули адсорбтив.

Четвъртият тип адсорбционна изотерма много прилича на втория тип, но се наблюдава несъвпадение между десорбционния и адсорбционния клон на изотермата над определени стойности на относителното налягане. Наличието на хистерезисен участък е указание за различия в механизма на запълване и изпразване обема на порите с адсорбат и наличието на мезопориста структура, в която протича и капиларна кондензация на адсорба-

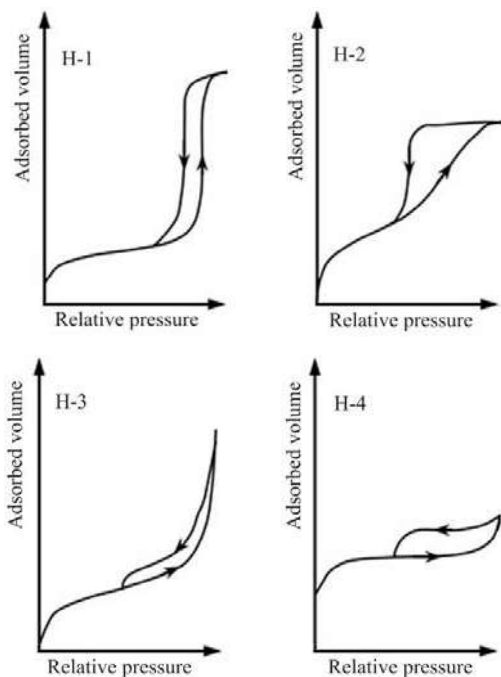
та. При това десорбционният клон на изотермата винаги е отместен към по-ниските стойности на относителните налягания. Първото стъпало в хода на изотермата отговаря на завършване изграждането на първия монослой, а второто, при относително налягане, близко до единица, съответства на обемното запълване на мезопорите с течен адсорбат.

Петият тип адсорбционна изотерма е комбинация от трети и първи тип изотерма. Началният полегат ход на изотермата се обуславя от наличието на слаби взаимодействия между адсорбента и адсорбата и изграждането на монослой за сметка протичането на *коллективна* адсорбция на адсорбтива. След втората чупка на изотермата, при относително налягане, по-голямо или равно на 0,5, ходът става практически успореден на абсцисната ос. Това показва, че в такива пористи структури полислойна адсорбция не протича. Наличието на хистерезисен участък говори за различия в механизма на запълване и изпразване на порите с адсорбат.

Шестият тип изотерма е характерна за непористи високодисперсни материали, чиято повърхност е енергийно еднородна или много близка до такава.

В хода на някои адсорбционни изотерми, при относителни налягания, по-високи от 0,5, се наблюдава несъвпадение на десорбционния с адсорбционния клон, при което се очертава хистерезисен участък с различна форма и големина. Всеки тип хистерезисен участък се свързва с определен вид мезопориста структура, характеризираща се със специфична форма и размер на порите. В съответствие с решение на *IUPAC*, хистерезисните участъци се групират в четири групи, обозначавани съответно като: Н-1, Н-2, Н-3 и Н-4 (Фиг. 2).

При хистерезис тип Н-1 десорбционният и адсорбционният клон са почти вертикални и успоредни един на друг, като се затварят при относително налягане $P_i/P_0 = 0,5 \div 0,6$. Това е типично за мезопористите структури с цилиндрични или близки до цилиндричните пори, отворени в двата си края. При това, колкото по-тесен е интервалът на радиуса на порите, толкова по-близко до вертикален е хистерезисният им участък, а колкото по-малък е техният радиус, толкова той е поизтеглен към по-ниските относителни налягания. С такъв тип хистерезисен участък се характеризират и бутилкообразните пори, за които отношението r_b/r_n е по-малко от 2. В



Фиг. 2. Типове хистерезисни участъци по IUPAC.

този случай обаче, наклонът на адсорбционния клон на хистерезисния участък зависи от размера на тялото на бутилките r_b , а този на десорбционния – от размера на гърлото на бутилките r_n . Колкото стойността на отношението r_b/r_n е по-близко до единица, толкова хистерезисният участък става по-стръмен и в граничния случай, когато $r_b/r_n = 1$, става такъв, какъвто е този на цилиндрични пори, отворени в двата си края.

При хистерезис тип H-4, двата клона на изотермите са почти хоризонтални и паралелни един на друг в доста широк интервал от относителни налягания. Те се затварят при $P_i/P_0 < 0,5$, което е указание за наличието на микropори в структурата на твърдото тяло. Формата на порите може да варира от процеповидна до междуглобулярна, като минималният им радиус надвишава 5-6 молекулни диаметра, тъй като при по-тесни пори капиллярната кондензация губи физическия си смисъл и десорбционният и адсорбционният клон на изотермата се сливат. Аналогичен тип хистерезисен участък показват и пористи структури с бутилкообразна форма на порите с тесни и къси гърла и твърде широки тела, за които е в сила съотношението $r_b/r_n > 2$.

Хистерезис тип H-2 се оказва промеждутъчен на първите два, като хистерезисният участък е много широк. Адсорбционният

клон на хистерезиса е много полегат и едва при относително налягане, по-високо от 0,8, става много стръмен (почти вертикален), докато десорбционният клон в много широк интервал на относителни налягания остава почти паралелен на абсцисната ос, след което стръмно се спуска надолу, затваряйки се с адсорбционния клон при относителни налягания около 0,5. Този тип хистерезис се свързва с набор от цилиндрични пори с тесни гърловини и съществено различаващи се по форма и размери кухини по протежение на пората, както и на бутилкообразни пори с различни размери на телата и почти еднакви размери на гърлата. Наклонът на адсорбционния клон на хистерезисния участък се лимитира от размера и обема на телата на бутилките, а десорбционния – от размера на гърлата им.

Хистерезис тип H-3 е по-полегат от H-1 и по-стръмен от H-4 и се затваря при относително налягане около 0,5. Той е указание за наличието на *бипориста* структура, в която са налице пори с два размера, застъпени в различна степен. Такъв тип хистерезис се наблюдава при тороидни пори, а също и при бутилкообразни пори с тесни и дълги гърла с различни размери и приблизително еднакви размери на телата. С аналогичен хистерезисен участък се характеризират и пористи структури с клиновидни пори, затворени странично и отворени в двата си края.

Целта на настоящата работа е да се определи видът на адсорбционните изотерми и типът на хистерезисните участъци на черна (BRHA) и бяла (WRHA) пепел от оризови люспи, получени съответно след термична деструкция на оризови люспи в инертна или въздушна атмосфера, както и да се намерят стойностите на основните параметри, характеризиращи пористата им структура.

ЕКСПЕРИМЕНТ

Адсорбционните изотерми по азот на изследваните образци са снети на апарат Surfer на фирмата Thermo Scientific при 77 К. Въз основа на получените данни и линейната форма на изотермата на БЕТ [4]:

$$\frac{P_i/P_0}{\alpha_i(1-P_i/P_0)} = \frac{(C-1)P_i}{\alpha_m C P_0} + \frac{1}{\alpha_m C}, \quad (1)$$

където: α_i е количеството на адсорбираното вещество при дадено относително налягане;

P_i/P_0 , α_m е капацитет на монослоя от адсорбата, а C - физикохимична константа, стояща във връзка с топлината на адсорбция на дадения адсорбат; се изчисляват стойностите на капацитета на монослоя от адсорбата α_m и константата C . Отрезът, който правата отсича от ординатната ос, е равен на $1/\alpha_m C$, а тангенът на ъгъла, който правата сключва с положителната посока на абсцисната ос, е равен на $(C - 1)/\alpha_m C$. Включвайки отреза и тангенса на ъгъла в една система от две уравнения от първа степен с две неизвестни, се пресмятат стойностите на константите C и α_m . Познаването на последната дава възможност да се пресметне специфичната повърхност на пористото тяло, използвайки уравнението:

$$A = \alpha_m N_A \omega, \quad (2)$$

където: N_A е число на Авогадро, $6,023 \cdot 10^{23}$ 1/mol, а ω – ефективно сечение на молекулата на адсорбата, което за молекулата на азота възлиза на $16,27 \text{ \AA}^2$. Константата C е непосредствено свързана с чистата топлина на адсорбцията Q , съответстваща на разликата в топлината на адсорбцията в монослоя Q_1 и молната топлина на кондензация на парите на адсорбата Q_L в съответствие с уравнението [4]:

$$C = m \exp\left(\frac{Q_1 - Q_L}{RT}\right) \quad (3)$$

Обикновено се приема, че стойността на константата m е близка до единица, макар че е известно, че топлината на адсорбция в първия слой силно зависи от степента му на изграждане и енергийна нееднородност на повърхността. Поради това, със запълването на монослоя стойността на константата m намалява от около 20 до 0,01 при напълно изграден монослой. Въз основа на уравнение (3) лесно може да се изчисли стойността на чистата топлината на адсорбцията Q , равняваща се на разликата между Q_1 и Q_L , в съответствие с израза [4]:

$$Q = RT \ln \frac{C}{m} \quad (4)$$

Обемът на порите, $V_{0,95}$, cm^3/g , по предложение на Гурвич, се изчислява въз основа на стойността на адсорбата $\alpha_{0,95}$, отчетена от десорбционния клон на адсорбционната изотерма при относително налягане $P_i/P_0 = 0,95$ в съответствие с израза [4]:

$$V_{0,95} = \alpha_{0,95} V_{N_2}^L, \quad (5),$$

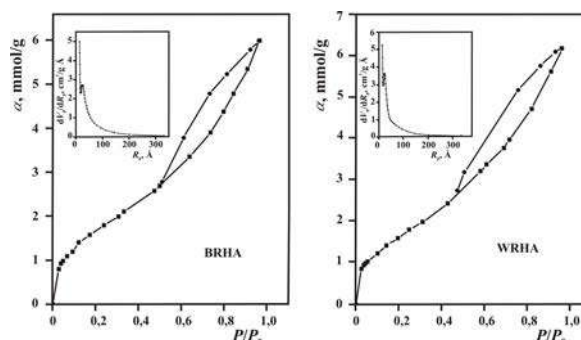
където $V_{N_2}^L$ е молният обем на течният азот при 77 К, равняващ се на $34,68 \text{ cm}^3/\text{mol}$.

Познавайки стойността на специфичната повърхност A и обема на порите $V_{0,95}$ и приемайки ги за цилиндрични, може да се изчисли средният им радиус r_p , използвайки простото съотношение [4]:

$$r_p = \frac{2V_{0,95}}{A} \quad (6)$$

РЕЗУЛТАТИ И ОБСЪЖДАНЕ

Обект на адсорбционните ни изследвания са пепел от оризови люспи, получена при термичната им деструкция във въздушна (WRHA) или инертна (BRHA) среда. На Фиг. 3 са представени съответните адсорбционни изотерми по азот, както и съответстващите им криви на разпределение на обема на порите по размер, получени въз основа на изчислителната процедура на *Пийърс* [5].



Фиг. 3. Адсорбционни изотерми по азот и криви на разпределение на обема на порите по размер на: BRHA – черна, и WRHA – бяла пепел от оризови люспи.

Снетите адсорбционни изотерми показват, че и двата продукта се характеризират с адсорбционни изотерми от IV тип, типични за мезопористите структури. Хистерезисните им участъци са от тип H-1 по класификацията на IUPAC, което е указание за наличието на пори с цилиндрична или близка до цилиндричната форма. Използвайки линейната форма на адсорбционната изотерма на BET, е изчислен капацитетът на монослоя на образците α_m , въз основа на който са пресметнати специфичните им повърхности, а въз основа на изчислителната процедура на *Пийърс* са построени кривите на разпределение на обема на порите

по размер. Получените резултати са систематизирани в Таблица 1.

Таблица 1. Характеристики на пористата структура на образците.

Образец	Специфична повърхност, m ² /g	Обем на порите, cm ³ /g	Среден радиус на порите, Å
BRHA	246	0,285	19
WRHA	228	0,312	23

Получените резултати показват, че и двата продукта имат достатъчно високоразвита специфична повърхност и обем на порите, което предполага, че могат успешно да бъдат използвани в качеството си на адсорбенти. Като се има предвид, че повърхността на BRHA е неполярна, а тази на WRHA – полярна, може да се заключи, че първият ще бъде подходящ за адсорбция на неполярни молекули, а вторият – на полярни молекули.

ЛИТЕРАТУРА

1. Лопаткин, А. *Теоретические основы физической адсорбции*. Изд. Московского Университета, Москва, 1983, с. 344.
Lopatkin, A. *Teoreticheskie osnovi fizicheskoy adsorbtsii*. M., 1983.
2. Комаров, В. *Адсорбенты: получение, структура, свойства*, Изд. „Беларуская навука”, Минск, 2009, с. 256.
Komarov, V. *Adssorbenti: poluchenie, struktura, svojstva*. Minsk, 2009.
3. Gregg, S. J. and K. S. W. Sing, *Adsorption, Surface Area, and Porosity*, Academic Press, London, 1991, p. 303.
4. Влаев, Л. Т. *Адсорбция и катализа, Балтика-2002, Бургас*, 2014, с. 380.
Vlaev, L. *Adsorbtsiya I kataliza*. Baltika-2002, Burgas, 2014.
5. Pierce, C., *J. Phys. Chem.*, **57**, (1953), p. 149.

СПЕКТРОФОТОМЕТРИЧНО ОПРЕДЕЛЯНЕ НА АРСЕН (V), ИЗПОЛЗВАЙКИ ФУКСИН КАТО НОВ РЕАГЕНТ

Красимира Станчева и Виктория Трифонова

SPECTROPHOTOMETRIC DETERMINATION OF ARSENIC (V) USING FUCHSINE AS NEW REAGENT

Krasimira Stancheva and Viktoria Trifonova

E-mail: krasimiraangelova@abv.bg

ABSTRACT

A simple trace and highly selective indirect spectrophotometric method is presented for the rapid determination of arsenic (V) at trace levels using fuchsine as a new reagent. The method is based on the release of iodine by the reaction of arsenic (V) with potassium iodide in acid medium. The liberated iodine bleaches the magenta red color of the fuchsine. The method involves the formation of a cherry-cyclamen complex of As (V) with fuchsine having an absorption maximum at λ_{max} 555 nm. The reaction is instantaneous and absorbance remains stable for over 24 h. The color system obeys Beer's law in the range 2.0-12.0 mg/ l. The method detection limit, limit of quantification and molar absorptivity are reported as follows: 0.679 $\mu\text{g}/\text{ml}$, 2.057 $\mu\text{g}/\text{ml}$, 2.7×10^4 l/ mol cm. The method was successfully applied to environmental waters and it has high precision and accuracy.

Key words: spectrophotometry, arsenic (V) determination, fuchsine, environmental waters

INTRODUCTION

Arsenic compounds are classified as "toxic" and "dangerous for the environment" in the European Union under Directive 67/548/EEC. The tri- valent and pentavalent forms are the most common oxidation states, but As (V) species is more harmful to humans. *Arsenic contamination* of groundwater is a problem that affects millions of people across the world. The World Health Organization (WHO) recommends that the maximum level of arsenic in drinking water should not exceed 0.01 mg/ l (10 ppb). Arsenic concentrations in uncontaminated soil are generally in the range 0.2–40 mg/ kg and seawater has about 1.6 ppb arsenic [1].

Analytical techniques for the determination of arsenic species include Electro-thermal Atomic Absorption Spectrometric Method (method 3113 B), Inductively Coupled Plasma/Mass Spectrometry (ICP/MS) Method (method 3125), Silver Diethyldithiocarbamate Method (method 3500-As B). These analytical methods are modified to obtain lower detection limits and/or to improve accuracy and precision, but they have some limitations in terms of high cost of instruments used

in routine analysis and matrix effects. The molybdenum blue and silver diethyldithiocarbamate methods are two reasonably good quantitative colorimetric methods having a limit of detection in the range of 1–50 $\mu\text{g}/\text{l}$ in a 5- ml solution.

Spectrophotometry is an essential trace analysis technique and is one of the most powerful tools in chemical analysis. The benefit of the method is the time and cost of the analysis. Recently, several published spectrophotometric methods for trace determination of arsenic based on the use of various reagents have been reported (see table 1).

Some of these methods are not sensitive and they suffer from interferences, some have limited application, other methods use surfactant, some are solvent extractive, and there are also some methods where they used buffer solution and chelate stabilizer. Some are very lengthy processes, time consuming and pH and temperature dependent. All these deficiencies have encouraged the authors to develop a facile, sensitive, accurate and reliable method for the determination of trace amounts of arsenic (V) using fuchsine as a new reagent.

Table 1. Examples of recent spectrophotometric methods for arsenic determination

Coupling reagent	Molar Absorptivity (l/ mol cm)	Beer's law range (mg/ l)	λ_{\max} (nm)	Reference
Tween-80	4.80×10^4	0.3 – 5.0	420	[2]
Rhodamine-B	3.24×10^5	0.04 – 4.0	553	[3]
Oleic acid	0.50×10^4	0.25 – 20.0	553	[4]
Azure B	1.12×10^4	0.2 - 10.0	636	[5]
Variamine Blue	1.43×10^4	0.2 – 14.0	460	[6]

EXPERIMENTAL

Instrumentation. A Thermo Scientific UV-Visible Double Beam Spectrophotometer with 1 cm quartz cell was used for absorbance measurements of the solutions. The pH is measured using an Ekspert 001, model 3 (0.1) pH meter/potentiometer (Ekoniks-Ekspert RF) with a glass electrode.

Reagents and solutions. All chemicals (Merck, Germany, purity >99 %) were of analytical-reagent grade and employed without further purification. Distilled water was used in the preparation of the various solutions. Standard arsenic (V) stock solution of 1 g l^{-1} was prepared by dissolving 0.2775 g of Na_3AsO_4 in 100 ml of distilled water. The working solutions were diluted as needed. Hydrochloric acid (1M), potassium iodide (2%), sodium acetate (1M) were used, and 0.01 % fuchsine ($\text{C}_{20}\text{H}_{20}\text{N}_3\cdot\text{HCl}$, 4-[(4-aminophenyl)-(4-imino-1-cyclohexa-2,5-dienylidene)methyl]aniline hydro-chloride, $M = 337.86 \text{ g mol}^{-1}$). Aqua solutions were prepared by dissolving the reagents in distilled water.

ANALYTICAL PROCEDURE AND CALIBRATION GRAPH

Standard series solutions. Into series of 100 ml calibrated flasks standard solutions equivalent to 2.0-12.0 mg/ l of arsenic (V) were added. Then 10 ml of 2 % potassium iodide solution was added, followed by 10 ml of 1 M hydrochloric acid and the mixture was gently shaken until the appearance of yellow color, indicating the liberation of iodine. 5 ml of 0.01 % fuchsine solution was then added to each flask followed by the addition of 5 ml of 1 M sodium acetate solution and the reaction mixture was shaken for 2 minutes.

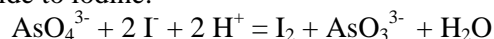
The contents were diluted to 100 ml with distilled water and mixed well. After 15-30 min scanning of the resulting solutions were made. The absorbances of the solutions were measured at 555 nm against the corresponding reagent blank. Blank was prepared with the same reagents, but without addition of As (V) solution and indicator. The amount of the arsenic (V) present in the volume taken was computed from the calibration graph.

Determination of Arsenic (V) in Water Samples. Water samples were collected, stored and analysed by the same procedure. Standard addition method was used for the determination of the arsenic (V). Each filtered samples were spiked with known amount of arsenic (V). Into series of 100 ml calibrated flasks 10 ml of the water sample was added. Addition of 4 mg/ l As (V) and 6 mg/ l As (V) was applied and the content was determined directly according to the proposed method.

RESULTS AND DISCUSSION

We represent a new procedure for quantitative determination of arsenic (V) in water samples, i.e. inorganic arsenate (As^{+5}), based on the liberation of iodine in acid medium and following the reaction of the iodine with fuchsine. Fuchsine is well soluble in water organic reagents with high molecular weight that enhances the sensitivity of the analyses. On the other hand, replacing toxic organic solvents by distilled water fulfils the requirements for green analysis.

Absorption spectra. Arsenates are moderate oxidizers, with a standard electrode potential is $E^\circ \text{AsO}_4^{3-}/\text{AsO}_3^{3-}$ of +0.56 V for reduction to arsenites. Arsenate ion has an ability to convert iodide to iodine:



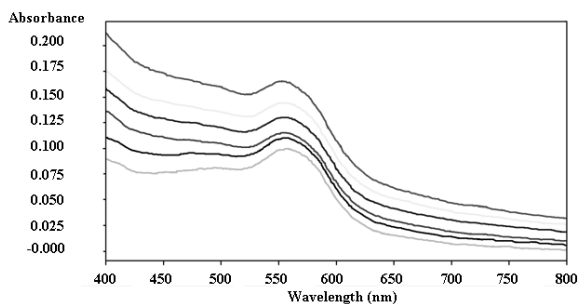


Fig.1. Absorption spectra of iodine-fuch sine system (λ_{\max} 555 nm), six standard solutions having concentrations 2, 4, 6, 8, 10, 12 mg As (V)/l

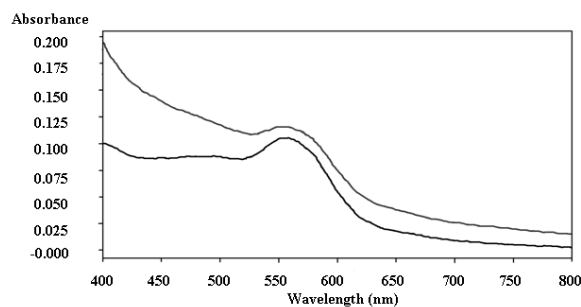


Fig.2. Absorption spectra of iodine-fuch sine system (λ_{\max} 555 nm), water sample solutions

In strongly acidic medium arsenate oxidizes iodide ions with the release of an equivalent amount of iodine. The liberated iodine bleaches the magenta red color of fuch sine. The iodine-fuch sine system (cherry-cyclamen complex) exhibits its maximum absorbance at 555 nm (Fig. 1). The reaction is instantaneous and the color is

stable more than 24 hours. The absorption spectra of the standard solutions and water sample solutions are presented in Figs 1 and 2 and the reaction of iodine with indicator is presented in Fig. 3.

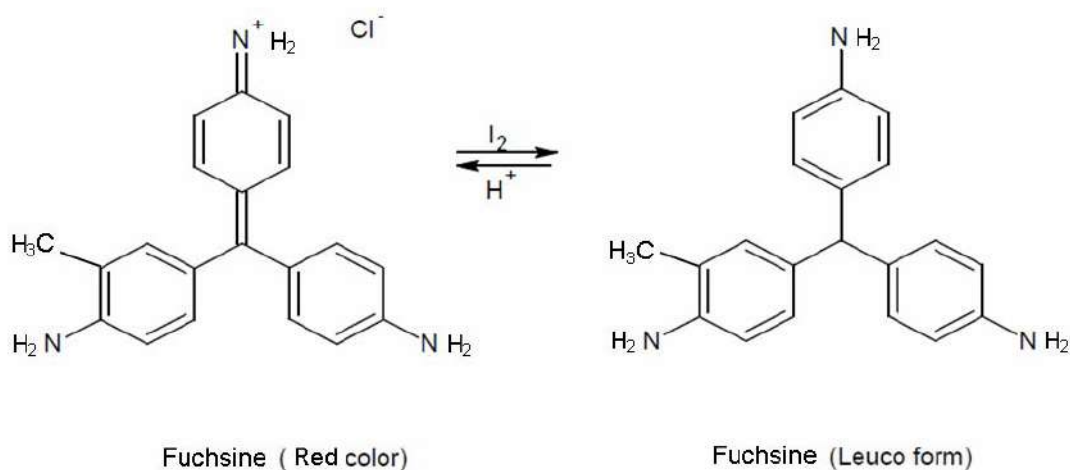


Fig. 3. Reaction scheme of fuch sine - iodine system

Limit of detection (LOD) and limit of quantitation (LOQ). Based on the standard deviation of the blank samples and the slope of the calibration curve, LOD may be expressed as: $LOD = 3.3 \sigma/S$; [7] LOQ may be expressed as: $LOQ = 10 \sigma/S$; [8] where σ is the standard deviation of the reagent blank and S - the slope of the calibration curve.

Analytical data. The adherence to Beer's law was studied by measuring the absorbance values of solutions varying arsenic (V) concentrations. A straight line graph was obtained by plotting absorbance against concentration of arsenic. The Beer's law is applicable in the range of 2.0 -12.0

mg/ l. The method detection limit, limit of quantification and molar absorptivity are reported as follows: 0.679 $\mu\text{g/ ml}$, 2.057 $\mu\text{g/ ml}$, 2.7×10^4 l/ mol cm.

The method detection limits and minimum levels of quantitation increase due to the use of an indirect determination.

Applications. The proposed method was applied to the quantitative determination of arsenic (V) in environmental waters. The results of the analysis are presented in Table 2. The precision and accuracy of the proposed method are evaluated by replicate analysis of samples containing arsenic at two different concentrations.

Table 2. Determination of arsenic (V) in environmental waters

Sam- ples	Arse- nic (V) added (mg/l)	As(V) found $\bar{x} \pm tS/\sqrt{n}$ (mg/l)	RSD $S_r = \frac{S}{\bar{x}} \times 100$ (%)
Ground water sample	4.00	4.042 \pm 0.022	0.44
	6.00	6.066 \pm 0.017	0.23
Tap water sample	4.00	4.037 \pm 0.020	0.39
	6.00	6.058 \pm 0.031	0.42

Number of determination $n=5$; t - Students t -value at 95% probability; S - standard deviation; \bar{x} , an average.

CONCLUSIONS

1. The new reagent fuchsine provides simple, rapid, sensitive and specific method for the spectrophotometric determination of arsenic (V).

2. The method does not involve any stringent reaction conditions and offers the advantages of high stability of the reaction system.

3. The method detection limit, limit of quantification and molar absorptivity are reported as

follows: 0.679 $\mu\text{g/ml}$, 2.057 $\mu\text{g/ml}$, $2.7 \times 10^4 \text{ l/mol cm}$.

4. The proposed method has been successfully applied for the determination of arsenic (V) in environmental waters.

5. The sensitivity in terms of molar absorptivity and precision in terms of relative standard deviation of the present method are very reliable for the determination of arsenic (V) in environmental waters.

REFERENCES

1. Arsenic. Geneva, World Health Organization, Environmental Health Criteria, No. 18, 1981.
2. Zhou, T.Z., MING, W.A. *International J. Environ. Anal. Chem.* **15**, (1983), p. 1.
3. Pillat, A., SUNITA, G. GUPTA, V.K. *Anal. Chim. Acta* **408**, (2000), p. 111.
4. Mostafa, G.A.H. Ghazy, S.S. *Anal. Sci.* **17**, (2001), p.1189.
5. Cherian, T., Narayana, B. *Anal. Lett.* **38**, (2005), p. 2207.
6. Narayana, B., Cherian, T., Mathew, M., Pasha, C. *Indian J. Chem. Tech.* **13**, (2006), p. 36.
7. Green, J.M. *Anal. Chem. News. and Features* **305A-309A**, (1996).
8. Vesselman, J. *J. Pharm. and Biomed. Anal.* **14**, (1996), p. 867.

ЧАСТИЧНА ЙОНООБМЕННА ДЕМИНЕРАЛИЗАЦИЯ НА ПРИРОДНИ ВОДИ

Благовеста Мидюрова, Мария Димова – Тодорова, Тодорка Панайотова

PARTIAL ION EXCHANGE DEMINERALIZATION OF NATURAL WATERS

Blagovesta Midyurova, Maria Dimova – Todorova, Todorka Panayotova
E-mail: blagi77@abv.bg

ABSTRACT

The potential for application of an ion exchange process for demineralization of particular natural waters was studied. The experiments were carried out using ground water from the Balkan Mountain (near the town of Burgas) and river water (from the Kamchia River) with the following parameters: sample 1 – total hardness 8.0 meq/dm^3 , NO_3^- 90.0 mg/dm^3 and sample 2 – total hardness 3.5 meq/dm^3 and NO_3^- 70.0 mg/dm^3 . Two ion exchange resins, a cation exchanger in H-form and an anion exchanger in HCO_3^- -form, were applied in a mixed bed. The ratio between the ion exchangers was 1:3. They were regenerated by CO_2 . Following the ion exchange process, the total hardness was reduced to $3.0\text{-}3.5 \text{ meq/dm}^3$ and $1.1\text{-}1.9 \text{ meq/dm}^3$, for ground and river water, respectively, while the concentration of NO_3^- was reduced to 50 mg/dm^3 (the requirement for drinking water). The process can be applied for combined partial removal of total hardness and NO_3^- from natural waters.

Key words: natural water, ion exchange demineralisation, ion exchanger, softening

ВЪВЕДЕНИЕ

Йонният обмен е един от методите, прилагани за пречистване на природни и отпадъчни води, даващи възможност за получаване на вода с определени качества, удовлетворяващи изискванията на различните потребители. Интересът към приложението на йонообменните методи е свързан със свойствата и отношенията на йонообменните материали, използвани за третиране на води с твърде разнообразни свойства и състав. Широкото им използване в практиката в настоящия момент се дължи и на обстоятелството, че в редица случаи е възможно повишаване на ефективността и икономическата целесъобразност на традиционните йонообменни процеси и материали чрез модифициране на йонообменните смоли, осъществяването на специфичен йонообмен, прилагане на различни варианти на технологични схеми - на база Kunin process, Carix process, Siroterm process и др.) [1-9]. Едновременно с това йонообменното третиране на водите дава възможност за удовлетворяване на съвременните изисквания за опазване на околната среда и санитарните норми.

Обект на настоящата работа е изследване възможността за редуциране на концентрацията на йоните на твърдостта и съдържащите се аниони в природни води чрез третирането им със слабокисели катионити (в H-форма) и силноосновни анионити (в HCO_3^- – форма) в смесен слой (съотношение 1:3).

ЕКСПЕРИМЕНТ

Изследвани са възможностите за частична деминерализация на 2 проби природни води:

- проба 1- подземна вода (Стара планина, при гр.Бургас);
- проба 2 - речна вода (р.Камчия, при гр.Шумен).

На изходните проби води са определяни следните показатели: обща твърдост, Cl^- , HCO_3^- , SO_4^{2-} , NO_3^- [10,11].

Стойностите на показателите, характеризиращи химичния състав на водите, са следните:

- проба 1 - обща твърдост – 8.0 meq/dm^3 , Cl^- - 90 mg/dm^3 , HCO_3^- - 380 mg/dm^3 , SO_4^{2-} - 110 mg/dm^3 , NO_3^- - 90 mg/dm^3 ;

- проба 2 - обща твърдост – 3.5 meq/dm³, Cl⁻ - 20 mg/dm³, HCO₃⁻ - 160 mg/dm³, SO₄²⁻ - 30 mg/dm³, NO₃⁻ - 70 mg/dm³.

Експериментите са проведени в динамични условия, в йонообменни колонки с d = 22 mm, заредени с по 200 cm³ от сместа на катионита и анионита в съотношение 1:3. Изследваните води се пропускат през йонитния слой със специфично натоварване 15 dm³/dm³.h. На третираните води е определяна общата твърдост, концентрацията на HCO₃⁻, SO₄²⁻ NO₃⁻.

Използвани са две търговски марки йонити в следните комбинации:

- вариант 1: Wofatit CA -20 (слабокисел катионит) и Wofatit SBW (силноосновен анионит), продукти на фирма Bayer, Germany [12];

- вариант 2: Amberlite IRC 84 (слабокисел катионит) и Amberlite IRA 400 (силноосновен анионит), продукти на фирма Room & Naas Co., USA [13].

Йонитите са регенерирани, без да се разделят, със CO₂ (в присъствие на суспензия на CaCO₃ – 1.5%) [9,15].

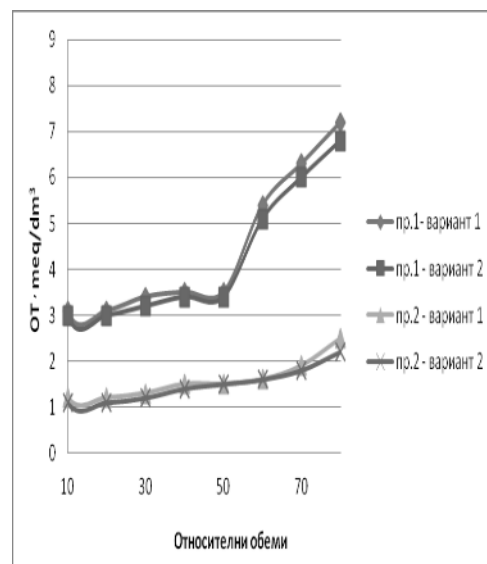
РЕЗУЛТАТИ И ОБСЪЖДАНЕ

Получените резултати са представени в таблици 1 и 2 и на фигури 1 - 3 .

Таблица 1. Остатъчна обща твърдост (meq/dm³) в обработената вода

Отн. обем*	Проба 1		Проба 2	
	Ва-риант 1	Ва-риант 2	Ва-риант 1	Ва-риант 2
0	8.0	8.0	3.5	3.5
10	3.1	3.0	1.2	1.1
20	3.1	3.0	1.2	1.1
30	3.4	3.2	1.3	1.2
40	3.5	3.4	1.5	1.4
50	3.5	3.4	1.5	1.5
60	5.4	5.1	1.6	1.6
70	6.3	6.0	1.9	1.8
80	7.2	6.8	2.5	2.2
90	7.4	7.2	2.7	2.4
100	7.5	7.4	3.0	2.6
110	7.7	7.4	3.3	2.9
120	7.8	7.6	3.4	3.1
130	7.8	7.6	3.4	3.3
140	8.0	7.9	3.5	3.4

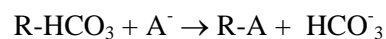
* - Относителни обеми – обемите вода, отнесени към обема на йонитите, през които се филтрат;



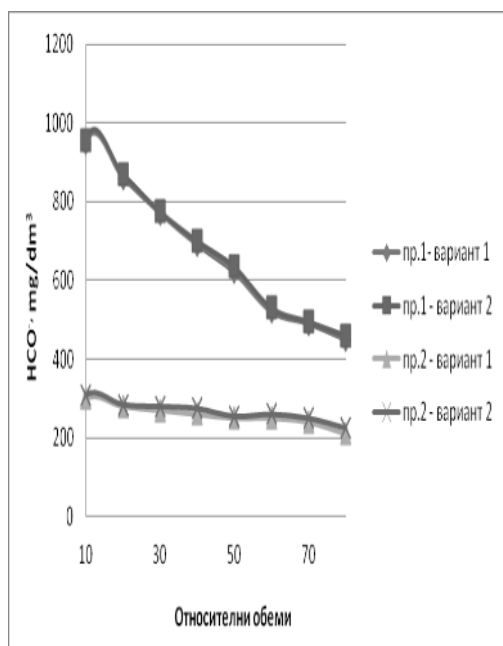
Фиг. 1. Изменение на общата твърдост в обработената вода

От данните в таблица 1 и на фигура 1 следва, че при третиране на природните води с изследваните катионити и анионити (в смесен слой, съотношение 1:3), до 50 относителни обема (за проба 1) и до 70 относителни обема обработена вода (за проба 2), остатъчната обща твърдост на третираните води е съответно в границите 3.0 – 3.5 meq/dm³ и 1.1 – 1.9 meq/dm³. Средната концентрация на йоните на твърдостта в тези води е съответно 3.3 meq/dm³ и 1.5 meq/dm³ (за вариант 1) и 3.2 meq/dm³ и 1.4 meq/dm³ (за вариант 2). Реализираната до тези относителни обеми на обработената природна вода работна обменна способност на катионитите е 0.9 и 1.0 eq/dm³ съответно при третиране на водите на проби 1 и 2.

Установено е, че концентрацията на HCO₃⁻ намалява от 955 до 620 и от 300 mg/dm³ до 240 mg/dm³ (за проби 1 и 2) (фигура 2). Константираният ход на представените на фигурата криви е резултат както от наличието на HCO₃⁻ в природните води, така и от протичането на следния анионообменен процес:



където: А - SO₄²⁻, NO₃⁻, Cl⁻ в третираните води.



Фиг. 2. Изменение на концентрацията на HCO_3^- в обработената вода

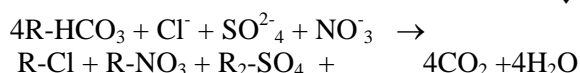
Трябва да отбележим, че при използване на търговската марка йонити Amberlite се констатират малко по-ниски стойности на показателя обща твърдост и по-високи стойности на концентрацията на HCO_3^- в обработените води.

При необходимост от осъществяване преимушествено на омекотяване на природните води е възможно филтроцикълът да бъде проведен до 140 относителни обема обработена вода (таблица 1). В случая концентрацията на NO_3^- е над 50 mg/dm^3 , като при това средната концентрация на йоните на твърдостта е съответно 5.8 meq/dm^3 и 2.3 meq/dm^3 за двете изследвани води.

При комбинираното използване на двата типа йонити в смесен слой – CARIX – процес – протичат следните йонообменни реакции [15]:



↓↑



В резултат на това се отстраняват едновременно йоните на твърдостта и съдържащите се във водата аниони.

Изменението на концентрациите на анионите в третираните води е представено в таблица 2 и на фигура 3. От данните следва, че

концентрация на NO_3^- във водата 50 mg/dm^3 (съгласно изискванията за допустимо съдържание във вода за пиене) се достига съответно при 50 и 70 относителни обема обработена вода (за проби 1 и 2). При тази стойност на концентрацията на NO_3^- във водите снижението на SO_4^{2-} е до 22.0 и 8.3 mg/dm^3 (степен на снижение - 20 и 28%).

Установено е, че концентрацията на Cl^- в обработената вода е 19% и 24% от началната им концентрация.

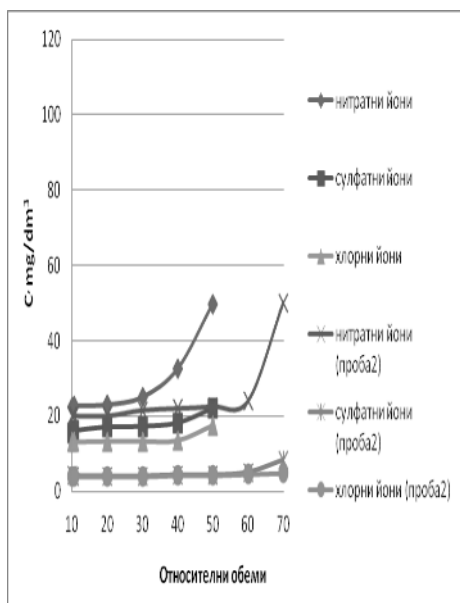
При използване на търговската марка йонити Amberlite стойностите на концентрацииите на анионите в обработените води са малко по-ниски (табл.2).

Таблица 2. Концентрация на анионите (mg/dm^3) в обработената вода (вариант 2)

Отн обе-ми	Проба 1			Проба 2		
	NO_3^-	SO_4^{2-}	Cl^-	NO_3^-	SO_4^{2-}	Cl^-
0	90.0	110.0	90.0	70.0	30.0	20.0
10	22.0	15.1	12.7	19.5	4.1	3.8
20	22.8	16.5	13.0	19.5	4.0	3.8
30	24.6	16.8	13.0	21.3	4.0	3.8
40	31.5	17.7	13.2	21.5	4.2	4.0
50	49.1	21.8	17.3	22.0	4.2	4.0
60	67.2	30.0	24.7	23.6	4.7	4.2
70	73.0	39.7	27.5	49.8	8.0	4.4
80	79.3	54.8	35.7	55.0	12.1	7.5
90	84.7	69.0	56.1	57.6	17.8	11.8
100	87.6	77.7	68.2	59.5	19.6	14.4
110	88.8	80.6	74.6	62.2	21.5	15.7
120	89.5	86.5	79.7	67.9	25.0	18.6
130	90.0	89.6	87.5	68.7	28.6	19.6
140	90.0	104.2	90.0	70.0	29.8	20.0

Установено е, че при осъществяване на втори филтроцикъл (след регенерация на йонитите) се наблюдава известно повишаване на общата твърдост и концентрацията на анионите в третираната вода, а дължината на филтроцикълите намалява с около 5-10 относителни обема.

Този подход, при който е възможно едновременно частично отстраняване на йоните на твърдостта и нитратните йони при йонообменен третиране на природни води, може да бъде използван за обработка на води за нуждите на малки консуматори, което в настоящия момент е твърде актуално. В зависимост от конкретните изисквания е възможна промяна на съотношението на катионита и анионита, а също така и прилагане на двустепенна



Фиг. 3. Изменение на концентрацията на Cl^- , SO_4^{2-} и NO_3^- в обработената вода (вариант 1)

обработка на водата за снижаване на концентрацията на съответните йони до желаната стойност. Използването на модул принцип би дало възможност за ефективна регенерация на йонитите в специализирани за тази цел центрове.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Получените резултати показват, че при използване на смесен слой на слабокисели катионити (в Н-форма) и силноосновни анионити (в HCO_3^- – форма) (съотношение 1:3) за третиране на природни води (подземна вода и речна вода) е възможно редуциране на концентрацията на йоните на твърдостта и съдържащите се аниони. Регенерацията на йо-

нитите се осъществява без предварително разделяне на йонитите и не е необходима допълнителна очистка на регенерационните разтвори, което удовлетворява изискванията за опазване на околната среда.

ЛИТЕРАТУРА

1. Dabrovski, A. *Chemosphere*, **56**, (2004), p.91.
2. Badawy, N., A. Bayaa, A. Abdel-Aal and S. Garamon. *Journal of Hazardous Materials*, **16**, (2009), p.1266.
3. Sharbatmaleki M., R. Unz and J. Batista. *Water Research*, **75**, (2015), p.1.
4. Apell J. and B. Trevor. *Water Research*, **44**, (2010), p.2419.
5. Kunin R. *Desalination*, **4**, (1968), p.38.
6. Macpherson A., Bolto and all. *Desalination*, **13**, (1973), p.269.
7. M. Entezari, M. Tahmasbi. *Ultrasonics Sonochemistry*, **16**, (2009), p.356.
8. Surinder A. and R. Cander Sobti. *Journal of Chemisrtry*. (2012), p.1667.
9. Holl, W. *Solvent extraction and Ion Exchange*, **30**, (2012), p.350.
10. Пршибил Р. Комплексометрия, Техника, София, 1980, 320с.
11. Prshibil, R. *Kompleksonometriya*. S., Tehnika, 1980.
11. MERK. The testing of water, Darmstadt, 2003.
12. Product information of the Bayer Company, Wofatit Ion Exchange Resins, Germany, 1991.
13. Product information of the Dow Chemical Co., Dow Ion Exchange Resins, USA, 2004.
14. Holl W. and W. Feuerstain. *Water Supply*, **3**, (1985), p.100.

ПОЛУЧАВАНЕ И ОХАРАКТЕРИЗИРАНЕ НА МЕМБРАНИ ОТ РАЗТВОРИ НА ПОЛИАКРИЛОНИТРИЛ/АЦЕТАЛИРАН ПОЛИВИНИЛОВ АЛКОХОЛ

Милена Митева, Сийка Иванова*, Стойко Петров, Даринка Христова*

* *Институт по полимери – Българска академия на науките, София;*

PREPARATION AND CHARACTERIZATION OF MEMBRANES FROM SOLUTIONS OF POLYACRYLONITRILE AND POLYVINYL ALCOHOL ACETALISATION

Milena Miteva, Sijka Ivanova*, Stoiko Petrov, Darinka Christova*

E-mail: stpetrov@btu.bg

ABSTRACT

Flat asymmetric composite membranes were prepared by the phase inversion method from polyacrylonitrile (PAN), acetylated polyvinyl alcohol (PVAac) and dimethylsulfoxide (DMSO) solution. The composite concentration was varied in order to achieve optimal modification of the membrane with PVAac, which had temperature responsiveness. The presence of temperature-responsive polymer in the membrane structure was determined by infrared spectrophotometer with Fourier transformation. The membrane characteristics were studied by determination of the parameters permeability and selectivity.

Key words: *ultrafiltration, PAN membrane, temperature-responsive polymer, membrane modification*

ВЪВЕДЕНИЕ

Мембраните на основа на ПАН позволяват различни модификации [1], както и да бъдат модифицирани с чувствителни полимери. Модифицирането на плоски асиметрични ПАН мембрани с възможност за промяна на техните параметри е свързано и с използването на такива материали [2]. Температурно-чувствителните полимери (ТЧП) са представители на функционални материали, които притежават способност за външно стимулирана, многократно обратима промяна във физикохимичните им свойства. Това са т. нар. интелигентни материали, които участват или изграждат структурата на мембраните, или са използвани като модифициращи агенти.

Приспособени към различни видове мембрани - непорести, макропорести или полупроницаеми, интелигентните материали могат да участват в изграждането на цялостната мембранна морфология или само на повърхността, като бъдат внедрени или имобилизирани чрез подходящ метод [3]. Методите, които се използват, могат да се обединят в две

категории: синтез на мембрани от стимул-отзивчиви материали и мембранна модификация със стимул-отзивчиви материали. С използване на външни стимули като температура, рН, йонна сила, слаби електрически или магнитни полета, както и чрез химически сигнали, се предизвиква адаптивно поведение в свойства на използвания чувствителен материал [4].

Мембрани от различни материали - полипропилен, полиетилен, поликарбонат, полиетилен терефталат, поливинилиден флуорид и др., често са избирани като основа, напр. за подготовка на температурно-чувствителни мембрани [5]. Модификация с влагането в готова мембрана на температурно-отзивчив полимер чрез различни техники е една от възможностите. Физическата модификация е един от начините, но рискът е в това, че невинаги може да се постигне достатъчна хомогенност. Освен чрез омреждане, задържането на чувствителния полимер е възможно да бъде реализирано с използване влиянието на стеричния фактор, т.е. на преплитане на макромолекулите в структурата на мембраните

[6]. Разпределението на полимера в такъв случай може да бъде осъществено при тяхното съвместно разтваряне в полимерния разтвор и получаването от него на мембрана чрез фазова инверсия [7]. Това е едно от главните условия и изисква определяне на концентрацията и състава на разтворите, при които може да се формира мембранна структура с желани характеристики.

Целта в това изследване е да се установи концентрационния диапазон, с възможност за формиране и модифициране на плоски асиметрични мембрани чрез фазова инверсия от разтвор на ПАН/ТЧП и диметилсулфоксид (ДМСО), приложими за ултрафилтрация.

ЕКСПЕРИМЕНТ

Полимерите, които са използвани, са:

- полиакрилонитрил като троен съполимер със състав: акрилонитрил (АН), метилакрилат (МА) и 2 - акриламид - 2 - метилпропансуфоновна киселина (SAMPS) в съотношение: 90,6 : 8,1 : 1,3 със средна молекулна маса - 58 000 g/mol, продукт на фирма „Лукойл-Нефтохим“ – България;

- ацетиран поливинилнол алкохол в качеството на температурно-чувствителен полимер - синтезиран от колектива на Лаборатория „Амфибилни и йоногенни полимери“ към Института по полимери-БАН, България. Степента на ацетиране на полимера е 10-12% (ЯМР), а молекулната маса – 15 000 g/mol и инверсната температура - 29°C.

Мембраните са получени по сухо-мокър фазовоинверсионен метод от полимерни разтвори. Използвани са разтвори с различна концентрация на ПАН в mass% и постоянна концентрация от 1,2 mass% на ТЧП. Диметилсулфоксид - производство на фирма „Fluka“ – Германия, е използван като разтворител за получаване на полимерните разтвори. Той е с молекулна маса – 78,13 g/mol, температура на замръзване – 17,5 ÷ 20,4°C, плътност при 20°C – 1,1 g/cm³. Полимерните разтвори се нанасят на 100 % полиестерен мат FO-2403 - производство на фирмата „Velidon Filtren“ - Германия, едностранно топлинно каландриран, с плътност 100 ± 5g /m², дебелина 2 ± 0,1 mm, закрепен на стъклена подложка. След това се потапят във вода при температура 25±1°C за осъществяване на процеса фазова инверсия и формиране на мембранната структура. Мембраните интензивно се промиват с вода и закрепени на метална рамка, се подла-

гат на температурна обработка при 80°C във вода за 10 мин.

Морфологията на мембраните е определена и анализирана въз основа на изображения, направени със сканираща електронна микроскопия (СЕМ) с апарат JSM-5510 на фирмата „JEOL“ - Япония с катодно разпрашаване.

Инфрарчервена спектроскопия е използвана за изследване на твърди образци от ПАН/ТЧП мембрани. Използван е инфрарчервен спектрофотометър с Фурие трансформация (IRAffinity-1 „Shimadzu“) с приставка за измерване при отражение (MIRacle Attenuated Total Reflectance Attachment).

Селективността (ϕ ,%) и проницаемостта (G , l/m².h) на мембраните спрямо вода и калибрант албумин са определени с помощта на ултрафилтрационната клетка тип SM 165-26 на фирма „Sartorius“, Англия. Водопроницаемостта е изследвана като функция от налягането от 0,1 до 0,5 МПа при прав и обратен ход на налягането $G=f(P)$, въз основа на което са построени хистерезисни криви. Концентрацията на албумин (от свински серум), с молекулна маса 76 kDa, производство на фирма „Merck“ - Германия, е определена чрез спектрофотометър „Unicam“ 8625 UV/VIS - Франция, при дължина на вълната $\lambda = 280$ nm.

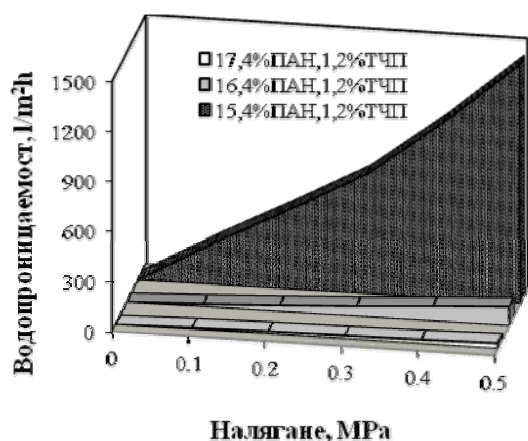
РЕЗУЛТАТИ И ОБСЪЖДАНЕ

От двата полимера при различни съотношения в разтвор с разтворител диметилфосфамид след фазова инверсия се образува филм, който не притежава специфичните за асиметричната мембрана структури. Вероятно причината е, че на микроструктурно ниво в разтворите има агрегати, които влияят отрицателно на процеса на филмообразуване и фазово структуриране. Това наложи да се търси възможност за получаване на по-хомогенни полимерни разтвори чрез смяна на разтворителя. За тази цел бе използван ДМСО и с него са продължени изследванията за установяване оптималните условия на модификация чрез серия мембрани, подготвени при различни отношения на съставните полимери.

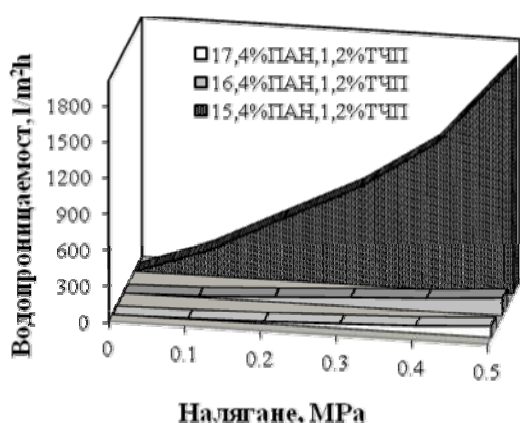
Влияние върху структурата на мембраната се очаква да окаже отношението между ПАН и ТЧП. Зависимостта е изследвана в широк концентрационен интервала и като ефективен е определен диапазонът от 16,6 до 18,6 mass% (обща полимерна концентрация). Резултатите

от изследваните мембрани са посочени на фигури 1 и 2.

Стойностите на изследваните технологични характеристики на модифицираните мембрани показват обратно пропорционална промяна на водопроницаемостта с увеличаване съдържанието на ПАН при постоянна концентрация на ТЧП. Нарастването се запазва и след инверсната температура (фиг.1 и 2). От друга страна, се наблюдава в по-малка степен намаляване на селективността, като мембраната, получена от разтвор с най-голяма обща полимерна концентрация, показва най-добри селективни характеристики (табл.1).



Фиг. 1. Водопроницаемост при 18°C на мембрани, формирани от разтвори с различно съотношение на ПАН и ТЧП



Фиг. 2. Водопроницаемост при 30°C на мембрани, формирани от разтвори с различно съотношение на ПАН и ТЧП

Намаляване съдържанието на ПАН е особено осезателно при концентрация, по-ниска от 16,4 mass%, изразено с чувствително по-

вишение на водопроницаемостта на мембраните. Резултатите в таблица 1 определят плавна промяна в стойностите на проницаемостта със съответстваща обратно пропорционална промяна в стойностите за селективност спрямо албумин. Диапазонът от определените стойности попада в обсега на ултрафилтрация, затова и мембраните могат да се определят като ултрафилтрационни.

Таблица 1. Проницаемост и селективност спрямо вода и албумин при 0,3MPa на мембрани от разтвори с различен състав, определени при различни температури

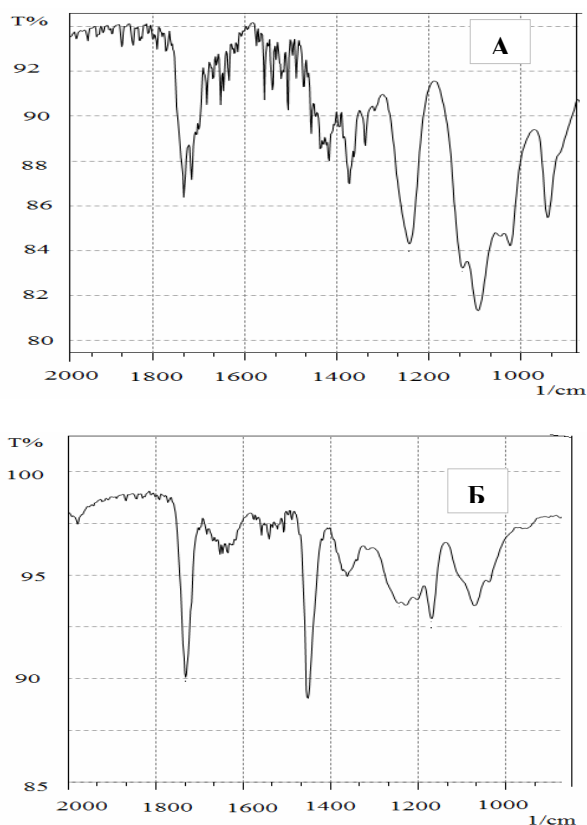
Полимерни разтвори, mass%	18° C		
	G_{H_2O} , l/m ² h	G_{alb} , l/m ² h	φ_{alb} , %
17,4 ПАН,1,2 ТЧП	19	15	72
16,4 ПАН,1,2 ТЧП	61	24	47
15,4 ПАН,1,2 ТЧП	717	94	4
Полимерни разтвори, mass%	30° C		
	G_{H_2O} , l/m ² h	G_{alb} , l/m ² h	φ_{alb} , %
17,4 ПАН,1,2 ТЧП	40	18	86
16,4 ПАН,1,2 ТЧП	80	18	36
15,4 ПАН,1,2 ТЧП	819	94	7

От резултатите на фигури 1 и 2 също така се извлича информация за структурни промени, отнасящи се и до механичните характеристики на изследваните мембрани. При различия в общата полимерна концентрация се наблюдават и големи различия в хистерезисните площи на съответните образци. Малката хистерезисна площ е показател за по-добрата механична устойчивост на структурата при експлоатация [8]. Големината се определя от областта, заключена между кривите на прав и обратен ход на налягането при определяне на водопроницаемостта на мембраната. Структурните промени с най-голямо намаляване на механичната стабилност се отчитат за мембраната, формирана от разтвор с най-малка обща полимерна концентрация от 16,6 mass%. Като най-стабилна се характеризира мембранната структура, получена при използването на разтвор със състав 16,4 mass% ПАН, 1,2 mass% ТЧП и разтворител ДМСО. Това съвпада с резултатите от изследванията за проницаемост и селективност, тъй като именно тази мембрана показва най-добри характеристики в сравнение с останалите, т.е.

тя е с най-добро съотнасяне между стойностите за проницаемост и селективност (табл.1).

Изследванията до тук подсказват, че ТЧП на практика може да съществува в структурата на мембраните и след фазовата инверсия запазва своята функционалност и може да се използва за регулатор на тази структура.

Доказателство за присъствието на ТЧП в мембранната структура се регистрира при сравняване на инфрачервените спектри, определени в твърда фаза на проби от ТЧП и мембрана (фиг.3-А,Б).



Фиг. 3. ИЧ спектър на ТЧП (А) и на мембрана от разтвор със състав 16,4 mass% ПАН, 1,2 mass% ТЧП и ДМСО (Б).

ТЧП е специфичен с наличието в макромолекулата му на ацетални групи. Именно присъствието им в спектъра, получен за мембраната, ще докаже запазването на ТЧП в нея. В спектъра на на фиг.3-А, който е на ТЧП, се наблюдава разцепване на пика между 1050-1100 cm^{-1} , съответстващо на ацеталната група. Същото разцепване се наблюдава и на фиг.3-Б в спектъра на мембраната. То е с по-малка стойност на Т %, защото количеството на ТЧП, съответно на ацеталните групи, е много малко.

ИЗВОДИ

1. Определен е общ полимерен концентрационен интервал от 16,6 до 18,6 mass%, за получаване на композитни ултрафилтрационни мембрани чрез фазова инверсия от разтвори на ПАН/ТЧП/ДМСО при постоянна концентрация на ТЧП от 1,2 mass%.

2. От изследваните мембранни характеристики е установено, че мембрана, получена от разтвор със състав 16,4 mass% ПАН, 1,2 mass% ТЧП и ДМСО е с най-добре съотнасящи се стойности за проницаемост, селективност и експлоатационна стабилност.

3. Доказано е чрез ИЧ спектроскопия наличието на ТЧП в структурата на мембраната.

ЛИТЕРАТУРА

1. Ulbricht M., Advanced functional polymer membranes, *Polymer*, (2006), Vol. 47, p.2217–2262.

2. Petrov, St., T. Ivanova, D. Christova, S. Ivanova. Modification of polyacrylonitrile membranes with temperature sensitive, *Journal of Membrane Science*, (2005), Vol.261, p.1-6.

3. Responsive Membranes and Materials, Editors: Bhattacharyya D., Schafer T., Wickramasinghe S.R., Daunert S., Wiley, (2013), p.432.

4. Debashish, Roy, Jennifer N. Cambre, Brent S. Sumerlin, Future perspectives and recent advances in stimuli-responsive materials, *Progress in Polymer Science*, (2010), Vol.35, p. 278–301.

5. Xia Feng, Yanfen Guo, Xi Chen, Yiping Zhao, Jianxin Li, Xiaoling He, Li Chen, Membrane formation process and mechanism of PVDF-g-PNIPAAm thermo-sensitive membrane, *Desalination*, (2012), Vol.290, p. 89–98

6. Fei Z. D., Wan L. , <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0376738813000239> - aff1, Wang W.M., Zhong M.Q., Xu Z.K., Thermo-responsive polyacrylonitrile membranes prepared with poly(acrylonitrile-g-isopropylacrylamide) as an additive, *Journal of Membrane Science*, (2013), Vol. 432, p.42–49.

7. Мулдер М. Введение в мембранную технологию, Москва, Мир, 1999, с. 512

8. Мавров, В., И. Добревски, А. Димов. Мембрани и мембранни процеси при налягане, София, Техника, 1990, с.267.

EFFLUENT TREATMENT OF OLIVE OIL PRODUCTION USING MEMBRANES PROCESSED IN THE FIELD OF CORONA DISCHARGE

Valentin Nenov, Bogdan Bonev, Ildar Shaikhiev, Vladislav Dryakhlov, Gulnaz Safina, Alsu Nazmieva
E-mail: ildars@inbox.ru

ABSTRACT

The influence of the parameters of a unipolar corona discharge on the intensity and selectivity of the membrane treatment of waste water of olive oil production is studied. It has been shown that processing of polyacrylonitrile membranes with a molecular weight cut-off 10 kDa by corona discharge has an inconspicuous impact on the capacity of the filter elements and the selectivity of the separation of flowings. It was found out that a more complete separation of the studied flowings is achieved under nanofiltration using polyethersulfone membranes with molecular weight cut-off 600-800 Da.

Key words: waste water of olive oil production, polyacrylonitrile membranes, corona discharge

INTRODUCTION

Production of olive oil is a major environmental, social and economic component of many Mediterranean countries. The latter produce 95% of all world production of olive oil, which will soon amount to 2.4 million tons per year according to estimates. Spain, Italy, Greece, Portugal and Turkey are the largest producers of olive oil. In recent decades the production of large amounts of olive oil accounts for radical environmental problems conditioned by the formation of a vast number of high-strength wastes. Accordingly, the problem of using a large volume of specially prepared water has appeared. It was estimated by conducted research that per season an average of 1,000 m³ of waste water is produced in a small olive oil factory. The total amount of annually formed waste water in olive oil factories of the Mediterranean countries is 15 million m³. Untreated flowings also have a negative effect on the biocenosis of the natural environment, including on aquatic ecosystems because of the high concentration of organic compounds. The latter are basically presented by polyphenol compounds. Besides a high content of organic matter, the waste water of olive oil production has an additional negative aspect connected to its objectionable odor. Moreover, as distinguished from an unclouded yellow olive oil, the waste water from its production has a dark color and includes a large number of solids which are basically presented by olive flash.

At present, different technologies [1-4] including coagulation [5], flocculation [6], oxidation [7, 8], etc. are used for the effluent treatment from olive oil production. According to the analysis of literary sources, the bulk of research is dedicated to the effluent treatment of olive oil production using membrane technology. It is used not only for purification of the flowings studied in this paper, but also for purification of waste water of plant oil production [9]. As is mentioned above, the flowings from the processing of olives include a large number of insoluble layers; therefore, it is recommended [10] to remove solids by centrifuging [11], cleaning or simple sediment in waste water preliminarily.

It is stated that waste water from olive oil production can be cleaned by use of microfiltration [12-14], ultrafiltration [15-21], reverse osmosis [22-24] and nanofiltration [25-28].

EXPERIMENTAL

In connection with the above matter, the membrane treatment of waste water of olive oil production was studied in the present paper. The wastes were dark color flowings with a specific odor, and were formed in an enterprise in Greece. Ultrafiltration purification in connection with polyacrylonitrile (PAN) membranes with a molecular weight cut-off 10 kDa (kDalton) and diameter of 47 mm was initially studied. The choice of such membranes is conditioned by the fact that they are produced in one of the enterprises of the Republic of Bulgaria.

The structure of the membrane module is a hollow cylinder with an interior volume of 200 ml, the membrane is fixed on the support on the bottom of it, and the pressure created by the compressor is supplied from above. Discharge liquid in the volume of 100 cm³ is filled into a working capacity of the cylinder, at the same time a magnetic stirrer is switched on; whereby the slipstream “cross-flow” as to prevent the event of concentration-polarization forming on the surface of the membrane. The membrane module is pressurized with the help of bracing, condensations and holders, and then pressure of 202.65 kPa (2 atm) is applied.

Transmission through the initial membrane of the studied discharge liquid showed that the filtrate almost does not change the color, the ultimate duty does not exceed 6 dm³/m²·h.

Previously it was shown that one way of increase in productivity and selectivity of the polymeric membrane is its treatment in the field of corona discharge [29-31].

In view of the above, the results of a study of the effluent treatment of olive oil production by membranes processed in the field of unipolar corona discharge are presented in this paper. During corona discharge membranes were placed in the coronating cell with an electrode consisting of 196 peak needle pins equally spaced on an area of 49 cm² in the form of a square. Corona discharge was carried out in a certain way (fig. 1). Voltage $U_{pol} = 5, 15$ or 25 kV of negative polarity is energized on corona electrode (3) with the aid of high-voltage generator (1). The distance between the specimen (4) and the electrode needle pins (3) is 20 mm. Upon the expiry of time of the polarization $\tau_{pol} = 1, 3$ or 5 minutes, the generator is switched off, the specimens are removed from the earthed steel plate (2) with pincers.

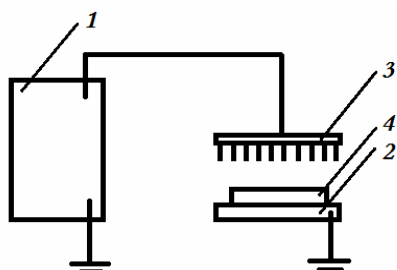


Fig. 1 Diagram of corona treatment unit: 1 - high-voltage source, 2 - grounded electrode, 3 - the corona electrode, 4 - specimen

The particle size of the dispersed phase of the emulsion is determined on a Malvern Zetasizer-

Nano ZS analyzer of nanoparticles and presented in Figure 2. It was determined that emulsified globules of oil have a monodisperse character and most entities have a size of 1874 nm.

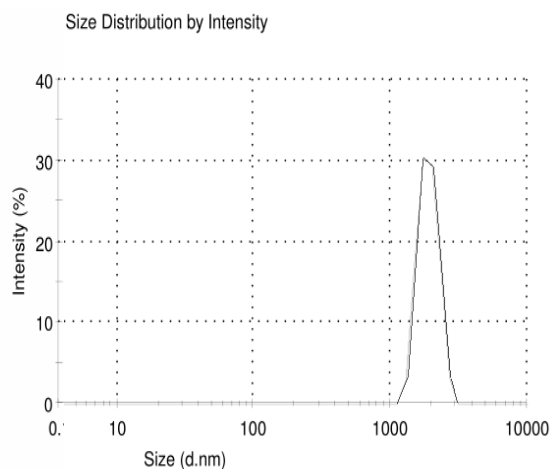


Fig. 2 Size-consist of entities of waste water emulsion of olive oil production

Graphs of variance of membranes capacity processed in the field of corona discharge at various times of corona processing, electrode voltage, depending on transmission time of shared flowing are shown in figures 3a-c.

As it follows from figure 3a, the following relationship while processing by PAN membranes in the field of corona discharge at $U = 5$ kV is observed: with increase of time of corona discharge membranes, their capacity increases. While membranes corona discharge at a voltage of corona treatment unit $U = 15$ kV another picture is observed: membrane processed in the field of corona discharge for 1 minute has a maximum output, the least output is for 3 minutes (fig. 3b). For membranes coronating at $U = 25$ kV (fig. 3c), the same causality is observed at corona discharge at $U = 5$ kV: with increase of time of processing, the capacity is increased. However, it is to be noted that the capacity of coronated membranes is lower than such exponent of initial filtering element.

As it follows from the mentioned graphs (figs 3a-c), membranes processing at $U = 15$ and 25 kV reduces to time decrease of achievement of ultimate duty. It is also noted that the membranes processed with corona discharge at $\tau = 5$ minutes have a minimal time (20 min), at which the best capacity is achieved. For the original filtering element a maximum value of the considered

characteristic is achieved at the 45th minute of process.

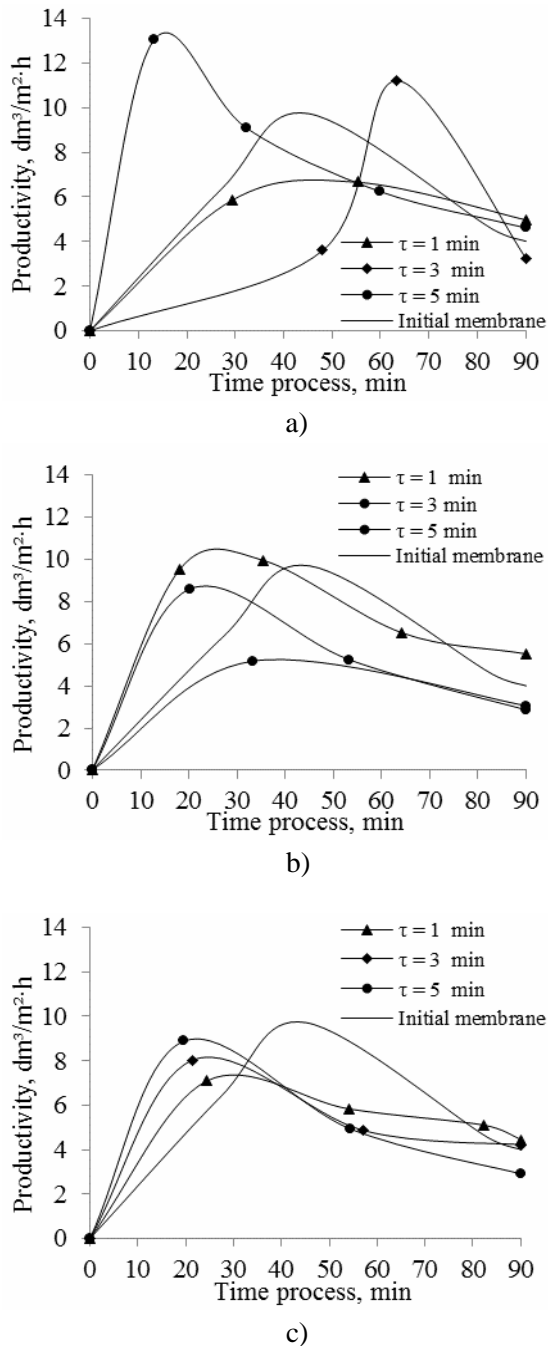


Fig. 3 Capacity of division of waste water of olive oil production by PAN membranes with a molecular weight cut-off 10 kDa, coronating under a) $U = 5$ kV; b) $U = 10$ kV; c) $U = 25$ kV

The efficiency or selectivity of the separation of discharge liquid was determined under the change of meaning COD before and after of the separating process. The named parameter is de-

termined on a T70 automatic titrator produced by Mettler Toledo.

As shown by the data in Table 1, an increase of meaning COD filtrates is observed in the case of using membranes processed in the field of corona discharge at voltage value $U = 15$ and 25 kV, and, consequently fading of separation in comparison with using an initial filtering element. The bottom value of COD is achieved at the separation by membrane processed at $U = 5$ kV and $\tau = 1$ min in the field of corona discharge. Herewith the process efficiency of purification was 61 %.

Table 1 Meanings of COD filtrates received during the separation of flowings of olive oil production by coronated PAN membranes with a molecular weight cut-off 10 kDa

COD, mg O ₂ / dm ³			
T	U, kV		
	5	15	25
1	31190	36600	35030
3	16240	34750	37000
5	32690	36800	34540
Initial membrane	32900		
Emulsion	41120		

Increase in productivity and selectivity of coronating membranes are caused by hydrophilization of their surface; potential value of the surface (V), electric field intensity (E), effective density of charge (σ_{ef}) of original and modified PAN membranes implied it. The named figures for initial membrane are zero, for specimen processed by corona discharge at $U = 5$ kV and $\tau = 1$ min, $V = 0.0007$ kV, $E = 0.0667$ kV/m, and $\sigma_{ef} = 0.001$ mC/m².

Confirmation of hydrophilization of the membrane surface, which is promotive of the rise of selectivity of waste water of olive oil production due to the repulsion of emulsion entites, is a reduction of meaning of limiting wetting angle of membranes. Thus, if the named characteristic for initial membrane is $62.3 \pm 5.00^\circ$, after-treatment in the field of corona discharge is $56.5 \pm 6.34^\circ$.

Nevertheless, it is obvious that the ultrafiltration purification is not enough for deep effluent treatment of olive oil production. In practice,

there is provided to subject waste water of olive oil production to photocatalytic [32] and electrochemical [33] oxidation, sorption [34] for purification after ultrafiltration membrane separation. However, most research is dedicated to post-treatment with nanofiltration [35-38] or reverse osmosis [39-41]. It is pointed out that post-treatment with nanofiltration provides a greater amount of purification olive waste water in comparison with reverse osmosis [42].

Given these premises, purification of received concentrate from ultrafiltration using initial PAN membrane using nanofiltration polymer filter element of polyethersulphone (PES) with a molecular weight cut-off 600-800 Da is carried out further. Separation of the filtrate from ultrafiltration purification was performed in a laboratory setup at output pressure 506.625 kPa (5 atm). The filtrate after nanofiltration separation was colorless, though, and had a specific smell of olive oil; the meaning of COD was 1048 mg O₂/dm³. Purification efficiency was 97.38 %.

As is pointed out in literature sources. the concentrate from nanofiltration separation may be used for removal of polyphenol compound pull into waste water [43], for cultivation microalgae [44], and the filtrate can be used for watering olive plantings.

CONCLUSION

Effluent treatment research of olive oil production using ultra- and nanofiltration is undertaken. The influence of the characteristics of a unipolar corona discharge on the intensity and selectivity of ultrafiltration waste water of the studied flowings is examined. It is shown that the processing of polyacrylonitrile membranes with a molecular weight cut-off 10 kDa by corona discharge slightly influences the filter elements capacity and separation selectivity of flowings. It was found out that a more complete separation of the studied flowings is achieved under nanofiltration purification using nanofiltration polyethersulfone membranes with molecular weight cut-off 600-800 Da.

REFERENCES

1. Ciftci, O. N., Ciftci, D. and E. Jenab. *Olive Oil – Constituents, Quality, Health Properties and Bioconversions*, (2012), p. 293.
2. Lefebvre, O. and R. Moletta. *Water Research*, **40**, (2006), p. 3671.
3. Roig, A., Cayuela, M. L. and M. A. Sanchez-Monedero. *Waste Management*, **26**, (2006), p. 960.
4. Paraskeva, P. and E. Diamadopoulou. *Journal of Chemical Technology and Biotechnology*, **81**, (2006), p. 1475.
5. Ochando-Pulido, J. M., Rodriguez-Vives, S. and A. Martinez-Ferez. *Desalination*, **286**, (2012), p. 145.
6. M. Stoller. *Desalination*, **240**, (2009), p. 209.
7. Martinez Nieto, L., Hodaifa, G., Rodriguez Vives, S., Gimenez Casares, J. A. and J. Ochando. *Chemical Engineering Journal*, **173**, (2011), p. 503.
8. Ochando-Pulido, J. M., Hodaifa, G., Victor-Ortega, M. D., Rodriguez-Vives, S. and A. Martinez-Ferez. *Journal of Hazardous Materials*, **263**, (2013), p. 158.
9. Coutinho, C. de M., Ming Chih Chiu, Basso, R. C., Ribeiro, A. P. B., Gonzalves, L. A. G. and L. A. Viotto. *Food Research International*, **42**, (2009), p. 536.
10. Ochando-Pulido, J. M. and A. Martinez-Ferez. *Water Science and Technology*, **66**, (2012), p. 2505.
11. Turano, E., Curcio, S., de Paola, M. G., Calabro, V., and G. Iorio. *Journal of Membrane Science*, **209**, (2002), p. 519.
12. Hua, F. L., Tsang, Y. F., Wang, Y. J., Chan, S. Y., Chua, H. and S. N. Sin. *Chemical Engineering Journal*, **128**, (2007), p. 169.
13. Gebreyohannes, A. Y., Mazzei, R., Curcio, E., Poerio, T. A., Drioli, E. and L. Giorno.
http://www.researchgate.net/profile/Abayneh_Gebreyohannes/publication/249887432.
14. El-Abbassi, A., Hafidi, A., Khayet, M. and M. C. Garcia-Payo. *Desalination*, **323**, (2013), p. 31.
15. El-Abbassi, A., Khayet, M. and A. Hafidi. *Water research*, **45**, (2011), p. 4522.
16. El-Abbassi, A., Hafidi, A., Garcia-Payo, M. C. and M. Khayet. *Desalination*, **245**, (2009), p. 670.
17. Ochando-Pulido, J. M., Hodaifa, G. and A. Martinez-Ferez. *Chemical Engineering Research and Design*, **92**, (2014), p. 769.
18. Akdemir, E. O. and A. Ozer. *Desalination*, **249**, (2009), p. 660.
19. Borsani, R. and B. Ferrando. *Desalination*, **108**, (1997), p. 281.
20. Akdemir, E. O. and A. Ozer. *Separation and Purification Technology*, **62**, (2008), p. 222.

21. Cassano, A., Conidi, C. and E. Drioli. *Water Research*, **45**, (2011), p. 3197.
22. Akdemir, E. O. and A. Ozer. *Desalination and Water Treatment*, **51**, (2013), p. 5987.
23. Ochando-Pulido, J. M., Stoller, M. L., Palma, Di. and A. Martinez-Ferez. *Chemical Engineering and Processing: Process Intensification*, **83**, (2014), p. 64.
24. Ochando-Pulido, J. M., Victor-Ortega, M. D. and A. Martinez-Ferez. *Chemical Engineering Journal*, **260**, (2015), p. 142.
25. M. Stoller. *AIDIC conference series*. **11**, (2013), p. 381.
26. Ochando-Pulido, J. M. and M. Stoller. *Separation and Purification Technology*, **130**, (2014), p. 124.
27. Ochando-Pulido, J.M., Victor-Ortega, M. D., Hodaifa, G. and A. Martinez-Ferez. *Science of The Total Environment*, **503–504**, (2015), p. 113.
28. M. Stoller. *Chemical Engineering Journal*, **168**, (2011), p. 1140.
29. Дряхлов, В. О., Никитина, М. Ю., Шайхиев Т. И., Галиханов, М. Ф. и И. Г. Шайхиев. *Вода: Химия и экология*, **11**, (2014), с. 98.
30. Дряхлов, В. О., Никитина, М. Ю., Загидуллина, И. А., Шайхиев, Т. И., Фридланд, С. В. и В. С. Вонев. *Вестник Казанского технологического университета*, **17**, (2014), с. 107.
31. Дряхлов, В. О., Никитина, М. Ю., Загидуллина, И. А., Шайхиев, Т. И. и С. В. Фридланд. *Вестник Казанского технологического университета*, **14**, (2014), с. 103.
32. Ochando-Pulido, J. M., Hodaifa, G., Victor-Ortega, M. and D. A. Martinez-Ferez. *Desalination*, **343**, (2014), p. 162.
33. Yahiaoui, O., Lounici, H., Abdi, N., Drouichea, N., Ghaffour, N., Pauss, A. and N. Mameri. *Chemical Engineering and Processing*, **50**, (2011), p. 37.
34. Canepa, P., Marignetti, N., Rognoni, U. and S. Calgari. *Water Research*, **22**, (1988), p. 1491.
35. Zirehpour, A., Jahanshahi, M. and A. Rahimpour. *Separation and Purification Technology*, **96**, (2012), p. 124.
36. Stoller, M. and A. Chianese. *Desalination*, **200**, (2006), p. 734.
37. Lecce, G. Di, Cassano, A., Bendini, A., Conidi, C., Giorno, L. and T. G. Toschi. *Journal of the Science of Food and Agriculture*, **94**, (2014), p. 2935.
38. Zirehpour, A., Rahimpour, A. and M. Jahanshahi, *Desalination and Water Treatment*, **53**, (2015), p. 1254.
39. Paraskeva, C. A., Papadakis, V. G., Tsarouchi, E., Kanellopoulou, D. G. and P. G. Koutsoukos. *Desalination*, **213**, (2007), p. 218.
40. Coskun, T., Debik, E. and N. M. Demir. *Desalination*, **259**, (2010), p. 65.
41. Comandini, P., Lerma-Garcia, M. J., Massanova, P., Simó-Alfonso, E. F. and T. G. Toschi. *Journal of Chemical Technology and Biotechnology*, **90**, (2015), p. 1086.
42. Ochando-Pulido, J. M., Stoller, M., Bravi, M., Martinez-Ferez, A. and A. Chianese. *Separation and Purification Technology*, **101**, (2012), p. 34.
43. Garcia-Castello, E., Cassano, A., Criscuoli, A., Conidi, C. and E. Drioli. *Water Research*, **44**, (2010), p. 3883.
44. Cicci, A., Stoller, M. and M. Bravi. *Water Research*, **47**, (2013), p. 4710.

ИЗСЛЕДВАНЕ ПОВЕДЕНИЕТО НА НОВИ ОКСИГЕНАТНИ СМЕСИ

Антон Паличев, Йорданка Ташева, Тодор Паличев

INVESTIGATION OF BEHAVIOR OF NOVEL OXYGENATED BLENDS

Anton Palichev, Yordanka Tasheva, Todor Palichev
E-mail: jtasheva_2006@abv.bg

ABSTRACT

For some decades now, etherification of alkenes with alcohols has been used as a method to produce fuel components. In this work we have investigated the behavior of novel gasoline-oxygenate blends as well as compared them with mixtures of petroleum gasoline components. It has been established that adding novel oxygenated components to gasoline blends does not significantly affect the overall physicochemical properties of gasoline-oxygenated mixtures. This creates the possibility to add a large amount of low-octane gasoline fraction.

Key words: olefin hydrocarbons, etherification, gasoline-alcoholic blends

ВЪВЕДЕНИЕ

В съответствие с европейските и български изисквания за намаляване на вредните емисии във въздуха се налага ограничаване на съдържанието не само на серни съединения, но и на олефнови въглеводороди в бензиновите горива, произвеждани в РБългария [1].

Известно е, че бензините, получени при термичните и термокаталитични процеси на деструктивно преработване на нефта като термичен крекинг, коксуване, пиролиз, каталитичен крекинг, се характеризират с високо съдържание на алкенови въглеводороди. Фракциите, съдържащи алкени, демонстрират ниска химична стабилност и повишена склонност към нагарообразуване в резултат на химичната активност на алкените. Потенциалните продукти от окислението на олефините и азотните оксиди способстват за образуване на озон в резултат на реакции на фотохимично окисление. Високата концентрация на озон в приземните слоеве на атмосферата води до здравословни проблеми и влошаване качеството на селскостопанската продукция. Ето защо, съгласно изискванията на стандарта БДС EN 228:2013, съдържанието на алкени в стоковите бензини с лимитира до нива от 18% v/v [2].

Трябва да се отбележи също така, че при производството на стокови бензинови горива в съвременните нефтопреработвателни пред-

приятия бензинът от инсталация „Каталитичен крекинг” заема до 35 % [3].

От друга страна, при получаването на стокови бензини важна роля играят кислород-съдържащите високооктанови добавки, най-разпространени от които са метилтретичните алкилови етери – МТБЕ, ТАМЕ, водещи до подобряване на екологичните, физикохимичните и технико-икономически показатели на автомобилните бензини [4].

Основни суровинни източници за получаване на високооктанови добавки представляват изоолефиновите въглеводороди C₄ – C₇, съдържащи се в бензиновите фракции от каталитичен крекинг [5].

В основата на синтеза на алкил третичните етери стои взаимодействието на изоолефините с алифатни алкохоли в присъствие на хетерогенни киселинни катализатори. Получените високооктанови добавки обаче са все още слабо изучени [6].

В литературата липсват систематични изследвания за поведението на бензиналко-холните смеси. В тази връзка е и актуалността и целта на настоящата работа, а именно: задълбочаване изследванията относно влиянието на новите алтернативни високооктанови добавки върху бензиновите-оксигенатни смеси.

ЕКСПЕРИМЕНТ

Във връзка с постигане на поставената цел на изследване бяха подложени четири смеси,

съставени по рецепти, наподобяващи състава на бензиновите горива в РБългария. Трябва да се отбележи, че едната проба представлява смес само от различни петролни компоненти, а в останалите смеси е добавено различно количество биоетанол и високооктанова добавка ЕД-2, получена по алтернативен метод, описан в [6]. Компонентният състав и обозначението на изследваните проби са посочени в Таблица 1.

Таблица 1. Компонентен състав на изследваните смеси

№	Компонент	Съдържание, % v/v			
		БПБ	ОК-1	ОК-2	ОК-3
1	ЛБФКК	18	8	3	-
2	ТБФКК	24	24	24	22
3	БКР	30	27	24	21
4	БА	14	14	14	14
5	БАС	10	10	10	10
6	МТБЕ	4	4	4	4
7	ЕД-2	-	10	15	20
8	БЕ-1	-	3	6	9

При анализа на Таблица 1 може да се установи, че компонентният състав на всички приготвени бензин-кислородни смеси съдържат в различно обемно отношение следните компоненти: лека /ЛБФКК/ и тежка бензинова фракция /ТБФКК/ от каталитичен крекинг, бензинова фракция от каталитичен реформинг /БКР/, алкилат /БА/, нискооктанова бензинова фракция от първично преработване с търговско наименование „БАС“, както и МТБЕ. С цел изследване възможността за повишаване на детонационната стабилност, към кислородсъдържащите смеси ОК-1, ОК-2 и ОК-3 бяха добавени съответно: биоетанол /БЕ-1/ и високо октанова добавка, получена при модифициране на олефини /ЕД - 2/.

Данните от табл. 1 показват, че добавянето на биоетанол и кислородсъдържаща добавка към новите кислородни смеси води до намаляване на бензиновите компоненти от инсталации „Каталитичен крекинг“ и „Каталитичен реформинг“.

Установяването на поведението на отделните кислородни смеси се извърши чрез изследване на отделните физикохимични показатели на всяка една от смесите. Определянето на отделните физикохимични свойства на

смесите беше осъществено съгласно българските и европейски стандарти.

РЕЗУЛТАТИ И ОБСЪЖДАНЕ

В таблици от 2 до 5 са представени физикохимичните показатели на изследваните петролна и кислородни смеси

Таблица 2. Физикохимични свойства на базова петролна смес БПБ

Показатели	Стойност
1. Октаново число	
-изследователски метод	92,5
-моторен метод	83,5
2. Плътност при 15 °С, g/cm ³	0,752
3. Дестилационни характеристики	
-до 70 °С, % v/v	22,0
-до 100 °С, % v/v	43,0
-до 150 °С, % v/v	79,5
-край на кипене, °С	203
-остатък, % v/v	1,8
4.Налягане по Reid, kPa	58,4
5.Съдържание на олово, g/dm ³	<0,005
6.Съдържание на сяра, mg/kg	8
7.Фактически смоли, mg/100 cm ³	Отс.
8.Корозия върху медна пластинка, клас	1 а
9.Стабилност на окисление, min	Над 360
10.Съдържание на бензен, % v/v,	0,9
11.Съдържание на кислород, %	0,47
12.Съдържание на кислородсъдс-с-я, % v/v	<0,1
-Метанол,	<0,1
-Етанол,	<0,1
-Изо-пропилов алкохол	<0,1
-Изо-бутилов алкохол,	<0,1
-Третичен-бутилов алкохол,	3,9
- Етери (5 или повече С-атоми),	<0,1
-Други кислородсъдържащи,	
13.Групов въглеродороден състав,	12,1
- алкени, % v/v	29,6
- арени% v/ v	

Изследванията на физикохимичните свойства на бензин-кислородните смеси са отразени в следващите таблици съгласно стандарта за технически изисквания на автомобилни бензини в Р България-БДС EN 228:2013.

От анализа на резултатите, показващи физикохимичните и експлоатационни свойства на базовия петролен бензин, се вижда, че по-

последният не отговаря на изискванията на БДС EN 228-2013 по показателя октаново число, което, както е известно, отразява детонационната стабилност на дадено автомобилно гориво. Октановото число по изследователски и моторен метод за базовата петролна смес БПБ е по-ниско от референтните стойности на стандарта за стоков бензин марка А-95 Н.

Таблица 3. Физикохимични свойства на кислородсъдържаща смес ОК-1

Показатели	стойност
1. Октаново число	
-изследователски метод	93,5
-моторен метод	84,3
2. Плътност при 15 °С, g/cm ³	0,750
3. Дестилационни характеристики	
-до 70 °С, % v/v	31,1
-до 100 °С, % v/v	50,0
-до 150 °С, % v/v	81,0
-край на кипене, °С	200
-остатък, % v/v	1,8
4.Налягане по Reid, кРа	65,3
5.Съдържание на олово, g/dm ³	<0.005
6.Съдържание на сяра, mg/kg	8
7.Фактически смоли, mg/100 cm ³	Отс.
8.Корозия върху медна пластинка, клас	1А
9.Стабилност на окисление, min	Над 360
10.Съдържание на бензен, % v/v,	0,8
11.Съдържание на кислород, %	1,91
12.Съдържание на кислородсъд. с-я, % v/v	
-Метанол,	<0,1
-Етанол,	3,81
-Изо-пропилов алкохол	<0,1
-Изо-бутилов алкохол,	<0,1
-Третичен-бутилов алкохол,	<0,1
- Етери (5 или повече С-атоми),	7,3
-Други кислородсъдържащи,	<0,8
13.Групов въглеродороден състав,	
- алкени, % v/v	11,0
- арени% v/ v	27,8

Анализът на опитните данни, получени за оксигенатните смеси, показва, че с увеличаване на количеството на кислородсъдържащата добавка ЕД-2, съдържаща освен въглеродороди, етери, а така също и нереагирал етанол, се повишава детонационната стабилност, изразяваща се повишението на октановото число

както по изследователски /RON/, така и по моторен метод /MON/.

Таблица 4. Физикохимични свойства на кислородсъдържаща смес ОК-2

Показатели	Стойност
1. Октаново число	
-изследователски метод	95,3
-моторен метод	85,1
2. Плътност при 15 °С, g/cm ³	0,748
3. Дестилационни характеристики	
-до 70 °С, % v/v	39,5
-до 100 °С, % v/v	55,0
-до 150 °С, % v/v	84,0
-край на кипене, °С	197
-остатък, % v/v	1,8
4.Налягане по Reid, кРа	64,2
5.Съдържание на олово, g/dm ³	<0.005
6.Съдържание на сяра, mg/kg	7
7.Фактически смоли, mg/100 cm ³	Отс.
8.Корозия върху медна пластинка, клас	1А
9.Стабилност на окисление, min	Над 360
10.Съдържание на бензен, % v/v,	0,7
11.Съдържание на кислород, %	3,50
12.Съдържание на кислородсъд. с-я, % v/v	
-Метанол,	<0,1
-Етанол,	7,15
-Изо-пропилов алкохол	<0,1
-Изо-бутилов алкохол,	<0,1
-Третичен-бутилов алкохол,	<0,1
- Етери (5 или повече С-атоми),	10,7
-Други кислородсъдържащи,	<1,7
13.Групов въглеродороден състав,	
- алкени, % v/v	10,3
- арени% v/ v	26,1

При измерване на показателя налягане по Reid на изследваните оксигенатни смеси беше установено, че с повишаване на обемното количество на биоетанол и ЕД-2, първоначално налягането на наситените пари на всяка отделна смес се повишава, а след известен период от време налягането на наситените пари на изследваните от нас смеси намалява. Този вид поведение на горивото е характерно при образуване на ацеотропни смеси (или групи от ацеотропни смеси), имащи много високо налягане на наситените пари, отколкото компонентите, които я образуват.

При експерименталните резултати, получени за другите физикохимични свойства на оксигенатите, не се наблюдава съществена разлика между последните и базовия петролен бензин.

Трябва да се отбележи, че съставените от нас оксигенатни смеси съдържат значително количество нискооктанова бензинова фракция БАС - 10,0 % (v/v), която по този начин се оползотворява.

Таблица 5. Физикохимични свойства на кислородсъдържаща смес ОК-3

Показатели	Стойност
1. Октаново число	
-изследователски метод	97,2
-моторен метод	86,1
2. Плътност при 15 °С, g/cm ³	0,745
3. Дестилационни характеристики	
-до 70 °С, % v/v	47,0
-до 100 °С, % v/v	59,0
-до 150 °С, % v/v	87,0
-край на кипене, °С	195
-остатък, % v/v	1,8
4. Налягане по Reid, kPa	62,1
5. Съдържание на олово, g/dm ³	<0.005
6. Съдържание на сяра, mg/kg	6
7. Фактически смоли, mg/100 cm ³	Отс.
8. Корозия върху медна пластинка, клас	1А
9. Стабилност на окисление, min	Над 360
10. Съдържание на бензен, % v/v,	0,6
11. Съдържание на кислород, %	5,21
12. Съдържание на кислородсъд. с-я, % v/v	
-Метанол,	<0,1
-Етанол,	10,00
-Изо-пропилов алкохол	<0,1
-Изо-бутилов алкохол,	<0,1
-Третичен-бутилов алкохол,	<0,1
- Етери (5 или повече С-атоми),	14,1
-Други кислородсъдържащи,	<2,9
13. Групов въглеродороден състав,	
- алкени, % v/v	8,5
- арени% v/v	25,1

При определяне на физикохимичните и експлоатационни свойства на бензин-оксигенатните смеси ОК-2 и ОК-3 се установи, че те удовлетворяват изискванията на стандарта за

технически изисквания на автомобилни бензини. От друга страна, бензин-оксигенатните смеси ОК-2 и ОК-3 удовлетворяват изискванията на Закона за енергията от възобновяеми източници, регламентиращ задължителен минимум на показателя съдържание на биоетанол.

В заключение може да се отбележи, че при използване на високооктанова кислородсъдържаща добавка, получена по алтернативен метод, е възможно създаването на нови бензин-оксигенатни смеси, които удовлетворяват както Наредбата за изискванията за качеството на течните горива, условията, реда и начина за техния контрол, така и Закона за енергията от възобновяеми източници, и по този начин могат да се използват като стокови автомобилни бензини.

Установено е също така, че поради високата детонационна стабилност на използваната кислородсъдържаща добавка е възможно при изготвянето на рецепти за стокови автомобилни бензини да се включва и по-голямо количество нискооктанова бензинова фракция с цел нейното оползотворяване.

ЛИТЕРАТУРА

- Dobrev D., D. Stratiev, P. Petkov, G. Argirov. Fluid catalytic cracking feed pretreatment a way for production of ultra clean fuels. - *International Petroleum Conference, Bratislava, September 25th – 26th, 2007*, p.184.
- Marafi A., Al-Hindi A., Stanislaus A., In *Practical Advances in Petroleum Processing, Fuel Processing Technology*, 2007, № 88, p. 905.
- Минков, Д., П. Петков, Д. Вълчев. Нефт, състав, свойства и химизъм на процесите за преработването му, София, Ексел-М, 2000.
Minkov D., P. Petkov, D. Valchev, Neft, sastav, svojstva i himizm na procesite za prerabotvaneto mu. Sofia, Eksel - M, 2000.
- Карпов, А. Автомобильные топлива с биоэтанолом. *Наука и жизнь*, 2008, №4, с. 131.
Karpov, A., Avtomobilnie topliva s bioetano-lom. - *Nauka i jizn*, 2008, №4, s. 131.
- Карпов, А., В. Капустин, К. Старков. Автомобильные топлива с биоэтанолом. Москва, Колос, 2007.
Karpov A., V. Kapustin, K. Starkov, Avtomobilnie topliva s bioetanolom, Moskva, Kolos, 2007.
- Паличев, А. Дисертация за придобиване на образователна и научна степен “Доктор”, Университет „Проф. д-р Асен Златаров” – Бургас, 2015.
Palichev, A. Disertaciya za pridobivane na obrazovatelna i nauchna stepen “Doktor”, Universitet „Prof. Dr Assen Zlatarov” – Burgas, 2015.

ВАРИАНТ НА ПРОЦЕДУРА ЗА ВЕРИФИКАЦИЯ НА МЕТОД ЗА ОПРЕДЕЛЯНЕ НА ВОДНО СЪДЪРЖАНИЕ В ПЧЕЛЕН МЕД

Галина Григорова

OPTION OF VERIFICATION OF A METHOD FOR DETERMINATION OF WATER CONTENT IN HONEY

Galina Grigorova

E-mail: galinakirova@abv.bg

ABSTRACT:

A verification of the method for determining the water content in honey was performed. A control prism of the refractometer with refraction 1.5169 and distilled water with refraction 1.333 were used as comparative material. The precision of the method was determined through repeatability and reproducibility in the laboratory using relative standard deviation (RSD). RSD values were respectively 3.13-2.81. The results of the verification proved the quality and reliability of the analytical results obtained for water content in honey under specific conditions.

Key words: verification, water content, honey

ВЪВЕДЕНИЕ

Лабораторията трябва да използва методи за изпитване и/или калибриране, включително методи за вземане на извадки, които отговарят на нуждите на клиента и които са подходящи за извършваните изпитвания и/или калибрирания. Методите, съдържащи се в международни, регионални или национални стандарти, са за предпочитане. Лабораторията трябва да осигури използването на последното издание на стандарта. Когато е необходимо, към стандарта трябва да бъдат направени уточнения, за да се осигури логичното му прилагане. [1].

Всяка лаборатория трябва да има разработена процедура, в която да се регламентира подходът, редът и изискванията, които се прилагат в нея при верификацията на методи за изпитване.

Верификация (проверка): Потвърждаване чрез изследване и представяне на доказателство, че поставените изисквания се изпълняват. Лабораторията трябва да прилага подходящи методи и процедури за всички изпитвания и/или калибрирания, които са в нейната област на дейност. Това включва вземането на извадки, манипулирането, транспорта, съхраняването и подготовката на обектите за изпитване и/или калибриране и когато е под-

ходящо, оценяването на неопределеността на измерването, както и статистическите методи за анализ на данните от изпитването и/или калибрирането [1].

За верификацията на методи за изпитване се използват:

а) сертифицирани сравнителни материали или сравнителни материали с гарантирано качество;

б) технически средства със съответни сертификати за качество и валидни свидетелства/сертификати за калибриране;

в) междулабораторни сравнения.

След анализ на получените данни по входните точки се извършва оценка на съответния метод по отношение на приложимите за конкретния метод показатели:

- повторяемост и възпроизводимост;

- устойчивост спрямо въздействия на забикалящата среда. Ако има специфични условия на околна среда, които трябва да се осигурят, то те се описват в протокола за приложимост;

- неопределеност на резултатите/ако такава се изисква; неопределеността не се изчислява за качествени изпитвания/.

Съгласно изискванията на горесцитираната литература, целта на настоящото изследване е да се верифицира метод при въвеждане на нови стандартизирани методи за изпитване-

водно съдържание в пчелен мед. За целта се прилагат следните стъпки:

- калибриране на техническите средства (средствата за измерване) с определяне на работния обхват;

- определяне границите на откриваемост;

- определяне стойностите на повторяемост (минимум 5 разработвания на проба) и задължително доказване на повторяемост (минимум две разработвания на проба);

- определяне стойностите на възпроизводимостта (минимум 5 разработвания на проба) и задължително доказване на възпроизводимост (минимум две разработвания на проба).

Постигането на поставената цел изисква решението на следните задачи:

1. Верификация на метода за изпитване на водно съдържание в пчелен мед.

2. Оценка на приложимостта на метода.

ЕКСПЕРИМЕНТ

Метод за изпитване: Наредба № 48 от 11.11.2003 г. за реда и начините за вземане на проби и използваните методи за анализ на пчелен мед.

Чл. 9, т. 3.от Наредба №48 - Метод за определяне на водното съдържание. [2]

1. Същност на метода. Методът се базира на връзката между коефициента на рефракция и водното съдържание на пчелен мед.

2. Процедура. Подготовка на пробата: Течният мед се хомогенизира добре. Кристализираният мед се втечнява в херметически

затворен съд до разтваряне на всички кристали на водна баня при температура 50°C и се хомогенизира. Проверява се дали призмите на рефрактометъра са чисти и сухи. Върху призмите се поставя една капка мед и след две минути се отчита рефракционният коефициент при температура 20°C. Когато определянето се извършва при температура, по-висока или по-ниска от 20 °C, коефициентът на пречупване съответно се увеличава или намалява с 0,00023 за всеки градус. За целта температурата на пчелния мед се синхронизира с температурата на околната среда. Водното съдържание се отчита по таблица от Наредба №48.

РЕЗУЛТАТИ И ОБСЪЖДАНЕ

Факторите, които влияят основно върху резултатите от изпитванията и върху тяхната неопределеност и се оценяват в лабораторията, са групирани в следните три групи:

- инструментални и технически фактори;

- човешкият фактор - този фактор е свързан с компетентността на персонала;

- факторите на заобикалящата среда.

В изпитването участват двама изпитващи, като всеки от тях изпитва по 1 проба 5 пъти и с един сравнителен материал също 5 пъти. Като сравнителен материал са използвани контролна призма на рефрактометъра с рефракция 1,5169 и дестилирана вода с рефракция 1,333.

Таблица 1. Бюджет на неопределеността-човешки фактор за метод „Водно съдържание (%), с рефрактометър АББЕ”

Изпитване №	I-ви изпитващ в %	II-ри изпитващ %
1	14,500	15,6
2	14,167	16,5
3	15,500	15,6
4	15,067	15,93
5	15,000	15,167
Xav	14,847	15,759
S _r - повторяемост	0,46	0,44
S _R - възпроизводимост	0,68	0,68
RSD%	3,13	2,81

RSD% - относително стандартно отклонение; Xav - средна стойност на измерванията

Таблица 2. Резултати със сравнителен материал - дестилирана вода с рефракция 1,333

измерено	за температура C°	преизчислено	очаквана стойнот	bias,%
1,335	18	1,3345	1,333	0,0015
1,334	19	1,3338	1,333	0,0008
1,335	20	1,3350	1,333	0,0020
1,334	21	1,3342	1,333	0,0012
1,335	22	1,3355	1,333	0,0025
s				0,0007
LLD=3s	0,0019724	от показанието на рефрактометъра		
като ВС%	LLD=3s	0,667	%BC	
		0,0065746	от показанието на рефрактометъра	
MDL=10s				

От гледна точка на реалното изпитване, стойността на MDL е неприложима. ВС % =2.2%, преизчислено от индекса на рефракция. Възможните стойности за изчисление на водно съдържание в % съгласно Наредба 48 са 13,2%.

За MDL се приема най-ниската стойност на водно съдържание, възможна за отчитане, съгласно нормативния документ **MDL=13,20%**

ВС - Водно съдържание; LLD-граница на определяне (това е най-малкото количество от определения компонент в пробата, което може да се открие количествено с подходяща точност и прецизност [4]); MDL-граница на откриване (най-малкото количество от определения компонент в пробата, което може да се открие [4]); Bias -/отместване/- Разликата между средна стойност от резултати от измерване на голяма серия проби и приета сравнителна стойност; s –средно квадратично отклонение на група с определен брой (n), измервания (x_i)

Таблица 3. Резултати със сравнителен материал - контролна призма на рефрактометъра с рефракция 1,5169

измерено	за T°С	преизчислено	очаквана стойност
1,517	23	1,5177	1,5169
1,517	23,2	1,5177	1,5169
1,517	23,1	1,5177	1,5169
1,517	23,4	1,5178	1,5169
1,517	23,4	1,5178	1,5169

Таблица 4. Общ бюджет на неопределеността

Бюджет на неопределеността за метод „Водно съдържание %, с рефрактометър АББЕ”				
	тип оценяване	U	RSD%	за стойност
Рефрактометър	Б	0,0008	0,004	1,4865
Термометър	Б	0,058	0,290	20°С
Термохигрограф	Б	0,06	0,300	20°С
измервания I-ви изпълнител	А	0,465	3,130	xxx
измервания II-ри изпълнител	А	0,443	2,810	xxx
от СМ	А и Б		0,26	
u _c		4,23		
U (като RSD%)	к=2	8.47%		

тип Б-оценка от сертификат, нормативен документ; тип А-оценка от експериментално определяне; U –разширена неопределеност на измерването; СМ – сравнителен материал; U_c- комбинирана средно-квадратична (стандартна) неопределеност

4.Област на приложение: Водно съдържание на пчелен мед.

5. Показатели при верифицирането:

Таблица 5. Показатели при верифициране

Работен обхват на метода в %	От 13,2% до 25%
LLD	0,67%
Приета съгласно Наредба 48 MDL	13,20%
Sr	0,46%
S _R	0,68%
Разширена средноквадратична неопределеност U, изразена като относителна неопределеност (RSD%) спрямо получения резултат	8,47%

Заключение за приложимостта на метода: От получените резултати на извършените изпитвания могат да се направят следните заключения: В лабораторията са налице необходимите условия от оборудване, инструкции за работа и методи за извършване на изпитването. Методът е подходящ за прилагане. Разработеният и верифициран метод за определяне на водно съдържание в пчелен мед е бърз, с добра чувствителност, точност и възпроизводимост. Той не изисква сложна и скъпа апаратура и може лесно да бъде използван при определяне на водно съдържание в пчелен мед.

ЛИТЕРАТУРА

1. БДС EN ISO/17025 „Общи изисквания относно компетентността на лабораториите за изпитване и калибриране“ (ISO/IEC17025 :2005+Cor.1: 2006)

2. Наредба № 48 от 11.11.2003 г. за реда и начините за вземане на проби и използваните

методи за анализ на пчелен мед. т. 3. Метод за определяне на водното съдържание

3. Радев, Х., В. Богоев. „Неопределеност на резултата от измерването“ 2001

4. EURACHEM/CITAC Guide CG 4 Quantifying Uncertainty in Analytical Measurement.

REFERENCES

1. BDS EN ISO/17025 „Obshti iziskvaniya otnosno kompetentnosta na laboratoriiite za izpitvane i kalibrirane“ (ISO/IEC17025 :2005+Cor.1: 2006)

2. Наредба № 48 от 11.11.2003г. за реда и начините за вземане на проби и използваните методи за анализ на пчелен мед. т. 3. Метод за определяне на водното съдържание

3. Radev, H., Vл Bogoev. „Neopredelenost na rezultata ot izmervaneto“, 2001

4. EURACHEM/CITAC Guide CG 4 Quantifying Uncertainty in Analytical Measurement

ИЗСЛЕДВАНЕ ХИДРОДИНАМИКАТА НА РАБОТНИ И НАПРАВЛЯВАЩИ ЛОПАТКИ ЗА ТУРБИНИ, РАБОТЕЩИ С МАЛКИ ДЕБИТИ НА ТОПЛОНОСИТЕЛЯ

Димитър Русев, Стоян Тенчев

STUDY OF THE HYDRODYNAMICS OF RUNNER AND GUIDE VANES FOR TURBINES WORKING WITH SMALL FLOW OF COOLANT

Dimitar Rusev, Stoian Tenchev
E-mail: dr_rusev@mail.bg

ABSTRACT

In engineering practice both graphical and analytical methods are used to build a profile of subsonic turbine blades. This work proposes a method by means of which through a three-dimensional simulation of the hydrodynamics of the flow of coolant in the runner and guide wheels of the turbine the shape of the blades can be optimized. The method makes it possible, in the design phase, to build a complete picture of the hydrodynamic conditions of the operation of the turbine and take measures to optimize the shape and angle of the blades, the velocity triangle for relevant extent and avoid areas of turbulence flow which greatly downgrade the turbine efficiency.

Key words: turbines, turbine vanes, hydrodynamics

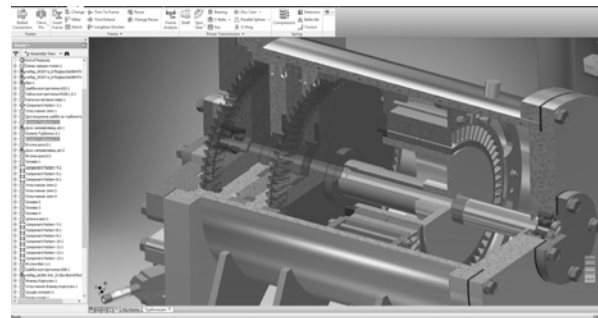
ВЪВЕДЕНИЕ

При разработване на парни турбини, работещи с малки дебити на топлоносителя на вход (фиг.1), трябва да се търси оптималната конструкция, изхождайки от термодинамичните свойства на топлоносителя и отговаряща на зададени габарити, обороти, предавана мощност и висок КПД. Но много често, за да се изпълнят всички тези изисквания и за да се осигури необходимата работна скорост на потока, се работи с малки сечения на лопатките. Това рязко намалява работната им повърхност и ефективността на тяхната работа.

От друга страна, методиките, по които се оразмеряват и конструктивно се оформят турбините [3,4,5], работят с много експериментално определени коефициенти и диаграми, които са изведени при различни условия на работа и използването на тези методики дава значителни отклонения.

За решаване на тези проблеми е необходимо да се търсят решения за оптимизиране формата на каналите и на самите лопатки, а оттам и хидродинамиката на потока чрез симулационно моделиране на процеса на разширение и хидродинамика в конкретната турбина, като по този начин могат да се изведат поправъчни коефициенти, с които да се кори-

гират изчисленията и да се повиши КПД на турбината, като цяло. Също така, разработването на уточнен математичен модел на турбината, намираща се под действието на динамични сили, би довело до повишаване на нейната надеждност [7].

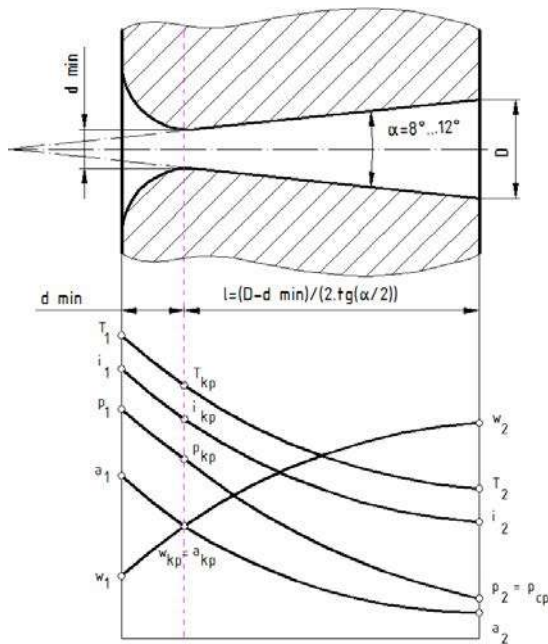


Фиг. 1. Конструкция на турбината.

ФОРМУЛИРАНЕ НА ПРОБЛЕМА

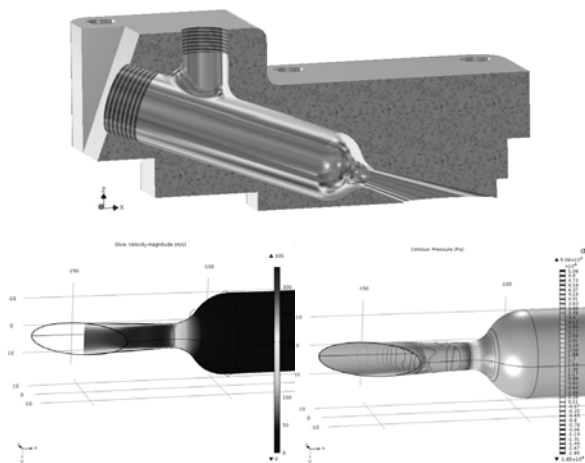
При зададени начални параметри на топлоносителя и условия на работа като разход, температура, динамичен вискозитет и налягане, е необходимо да бъде определена абсолютната скорост на изтичане на потока от дюзата и на вход в първата степен на турбината. За определяне на тази скорост се изхож-

да от методиките за оразмеряване на дюза Лавал [6] (фиг.2).



Фиг. 2. Оразмеряване на дюзата.

С помощта на компютъризирано моделиране и изследване на тримерните модели на дюзата са получени резултати за разпределението и големината на скоростите и наляганията. На фиг.3 е представено разпределението им по дължина на дюзовия апарат; от фигурата може да се направи анализ на работата и да се вземат конструктивни мерки за оптимизиране на дължината и ъгъла на разтваряне на дифузора и критичния диаметър на дюзата.



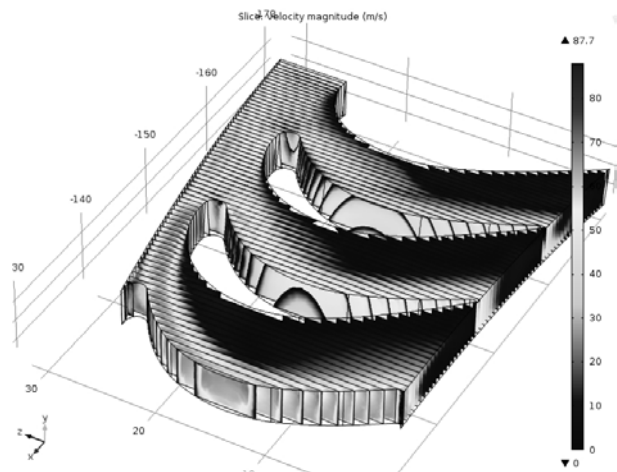
Фиг. 3. Скорост и налягане на потока на изход от дюзата

Получените числени резултати за скоростта на потока на изход от дюзата, при дебит на

топлоносителя 0,122 kg/s и налягане на вход от 1,5 MPa, са в границите от 260 m/s. Тези резултати изключително добре съвпадат с теоретично определените по зависимост [6]:

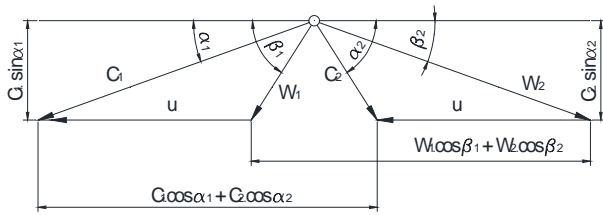
$$w_2 = \sqrt{\frac{2 \cdot k \cdot p_1 \cdot v_1}{k-1} \left[1 - \left(\frac{p_2}{p_1} \right)^{\frac{k-1}{k}} \right]}, [m/s] \quad (1)$$

Знаейки скоростите на изход от дюзовия апарат, с помощта на компютъризирано моделиране и изследване на тримерни модели, може да се симулира процесът на обтичане на лопатките и да се направи анализ на скоростта и хидродинамиката на потока на вход в първата степен на турбината. При това е необходимо да се вземе под внимание, че на една дюза работят определен брой лопатки така, че потокът, съответно кинетичната му енергия, се разпределят в няколко канала. На фиг.4 е показано разпределяне на потока и спецификата на хидродинамиката в каналите на първото работно колело; на базата на тези резултати се вземат мерки за оптимизиране на формата на лопатката, входящия и изходящия ъгъл, и по този начин се оптимизира скоростният триъгълник (фиг.5) за конкретната конструкция и зададени параметри.



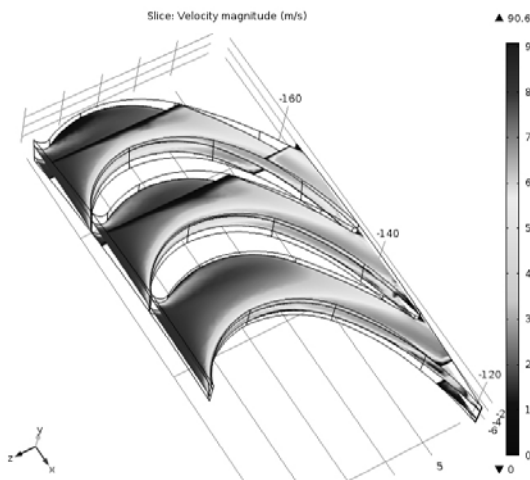
Фиг. 4 Разпределение на скоростите на потока на вход в първа степен на турбината

От фиг.4 се вижда, че тази конструкция на лопатката има добро обтичане, без зони на завихряне, и тя оптимално трансформира кинетичната енергия на потока в механична работа.

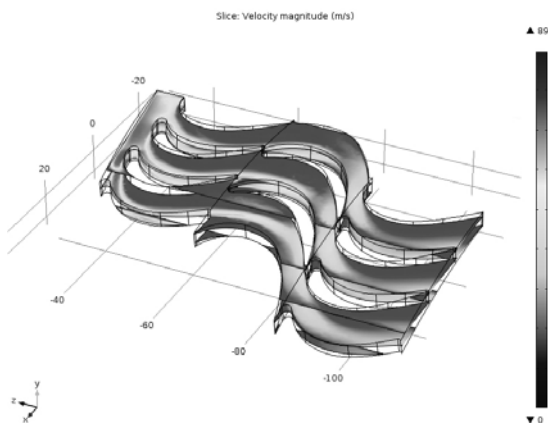


Фиг. 5 Скоростен триъгълник

Подобен анализ се прави и за лопатките на направляващия апарат (фиг.6), и за останалите степени на турбината (фиг.7).



Фиг. 6. Разпределение на скоростите на потока в направляващия апарат на първа степен на турбината



Фиг. 7. Скоростен профил на потока от първа към втора степен на турбината

Височината на лопатката се определя по зависимостта [4]:

$$l = \frac{G \cdot v}{\pi \cdot d \cdot \varepsilon \cdot c_1 \cdot \sin \alpha_1} \quad (2),$$

където: G - разход на топлоносителя; v - динамичен вискозитет на топлоносителя при избраните условия на работа; d - среден диаметър на лопатката; ε - степен на парциалност; c_1 - скорост на потока флуид; α_1 - входящ ъгъл на потока.

Периферна сила, получаваща се от струята пара и действаща върху работните лопатки, се определя от зависимост (3). Големината и направлението на тази сила се определя от конфигурацията на скоростния триъгълник (фиг.5) [4].

$$P_U = G \cdot (w_1 \cdot \cos \beta_1 + w_2 \cdot \cos \beta_2) \quad (3),$$

където: w_1, w_2 - относителни входяща и изходяща скорости в и от работната лопатка m/s. Те се определят се от уравненията :

$$w_1 = c_1 \cdot \frac{\sin \alpha_1}{\sin \beta_1}, \quad \text{m/s} \quad (4),$$

където: α_1 - (от 10 до 25 градуса) наклон на струята пара от дюзата по отношение на работното колело; β_1 - входящ ъгъл на работната лопатка; β_2 - изходящ ъгъл на работната лопатка.

$$w_2 = \psi \cdot c_1, \quad \text{m/s}; \quad (5),$$

където: ψ - скоростен коефициент на работната лопатка (от 0,6 до 0,95), който се определя от графична зависимост и е функция от сумата на $\beta_1 + \beta_2$.

Ъгълът β_1 се определя от зависимостта :

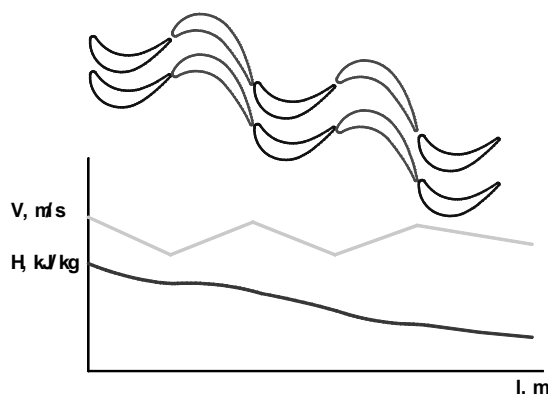
$$\beta_1 = \arctg \left[c_1 \cdot \frac{\sin \alpha_1}{c_1 \cdot \sin \alpha_1 - u} \right] = \arctg \left[\frac{\sin \alpha_1}{\cos \alpha_1 - \frac{u}{c_1}} \right]; \quad (6)$$

където абсолютната изходяща скорост от лопатката се дава като $c_{2,l} = \frac{w_2 \cdot \sin \beta_2}{\sin \alpha_2}$, m/s;

а α_2 се определя от уравнението

$$\text{tg } \alpha_2 = \frac{\sin \beta_2}{\cos \beta_2 - \frac{u}{w_2}} \quad (7).$$

Критерий за оптимална хидродинамика на работните и направляващи колела в отделните секции на турбината се явяват диаграмите на разпределение на скоростта и енталпията на топлоносителя по дължина на работната част, в съответствие с диаграмата (фиг.8); това разпределение основно се определя от сечението на каналите в зоната на изтичане на потока от направляващите лопатки.



Фиг. 8. Оптимално разпределение на скоростта и енталпията на топлоносителя по дължина на работната част на турбината

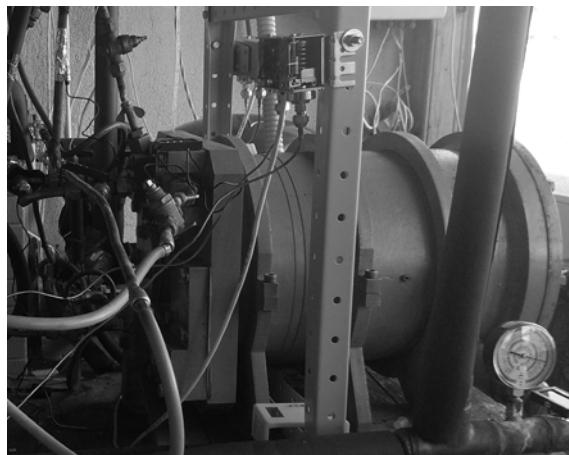
Определените хидродинамични сили са използвани за оценяването на напрегнатото и деформирано състояние на подобро конструктивно решение на турбина [8].

РЕЗУЛТАТИ И ОБСЪЖДАНЕ

С помощта на компютъризирано моделиране и изследване на тримерните модели на различни видове лопатки и канали, са получени резултати и поправъчни коефициенти за конструктивно оразмеряване и оптимизиране формата на каналите и на самите лопатки на работните и направляващи колела на турбината. С получените резултати е конструирана и изработена турбина, представена на фиг. 9.

Турбината е с вграден генератор за 16 kW електрическа мощност и работи с фреон 507A при налягане на топлоносителя на вход от 1,5 MPa и дебит на от 0,122 kg/s.

Сравнението на резултатите, получени по числен път, и експерименталните данни, заснети в процеса на работа на турбината, дават добро съвпадение. Това показва, че предлаганият подход за оразмеряване и конструктивно оформяне може да се използва за разработване на нестандартно оборудване.



Фиг. 9. Турбина, работеща с малки дебити на топлоносителя

ЛИТЕРАТУРА

1. Митев, Д., Д. Русев. Технологична термодинамика, Б., Рота печат, 2013, с. 305.
2. Кошкин, В., Т. Михайлова. Термодинамическая теория истечения газов и паров. Московский Авиационный Институт, Москва, 1983, с. 51.
3. Генбач, А., А. Кибарин, Т. Ходанова, Паровые и газовые турбины. Теплоэнергетика, Алматы: АИЭС, 2008, с.58.
4. Емин, О., В. Карасев, Ю. Ржавин. Выбор параметров и газодинамический расчет осевых компрессоров и турбин авиационных ГТД. Московский авиационный институт, Москва, 2004, с.124.
5. Балабанович, В., Н. Пантелей. Турбины теплоэлектростанций. Бело-русский Национальный Технический Уни-верситет, Минск, 2005, 106 с.
6. Кадминский, В. Техническая термодинамика и теплопередача. Маршрут, Москва, 2005, с.223.
7. Дюлгерова, М.,Н. Петров. Вибрационни надеждности изследвания на рискови технически системи - *Годишник на Университет „Проф. Асен Златаров“*, 2011, с. 66-70.
8. Русев, Д., М. Дюлгерова. Конструктивно оразмеряване на лопатки за турбини, работещи с разширение при отрицателна ентропия. „Механика на машините“, Варна, 2014.
9. <http://www.autodesk.com/products>

REFERENCES

1. Mitev, D. T. и D. R. Rusev, *Technological Thermodynamics*, Rota pecht, Burgas, 2013, p. 305.
2. Koshkin, V. и Т. Mihaylova, *The thermodynamic theory of the expiration of gases and vapors*, Moscow Aviation Institute, Moscow, 1983, p.51.
3. Genbach, A., A. Kibarin и Т. Hodanova, *Steam and gas turbines*, Thermalengineering, Almaty: AIES, 2008, p.58.
4. Emin, O., V. Karasev, и Yu. Rzhavin, *Selection of parameters and gas-dynamic calculation of axial compressors and turbines GTE*, Moscow Aviation Institute, Moscow, 2004, p.124.
5. Balabanovich, V. и N. Panteley, *Turbine power plants*, Belarusian National Technical University, Minsk, 2005, p.106.
6. Kadinskiy, V., *Engineering thermodynamics and heat transfer*, Marshrut, Moscow, 2005, с.223.
7. Dyulgerova, M. и N. Petrov, *Vibrating reliability studies of the risk technical systems Yearbook University „Prof. Dr. Asen Zlatarov ”*, 2011, p. 66-70.
8. Rusev, D. и M. Dyulgerova, *Structural design of turbine blades for working with extension to a negative entropy*, „Mechanics of Machines“, Varna, 2014.
9. <http://www.autodesk.com/products>

ИЗСЛЕДВАНЕ НИВОТО НА ПУЛСАЦИИ НА ИНВЕРТОР DC/DC ОТ ПОНИЖАВАЩ ВИД

Васил Иванов, Ивайло Стоянов

RESEARCH THE LEVEL OF PULSATIONS INVERTER DC / DC LOWERING TYPE

Vasil Ivanov, Ivaylo Stoyanov
E-mail:vasil_bi@mail.bg

ABSTRACT

Used software product MATLAB computing, making graphs and charts as a modern method of creating mathematical models. Built simulation structure of functional blocks of switching by Simulink programming environment. Made is analysis of the spectral FFT before and after the Notch repressing harmful levels of the ripple in the output circuit.

Key words: *stabilized pulsed inverter, a filter, amplitude Frequency response of, a duty cycle, Matlab, Simulink.*

ВЪВЕДЕНИЕ

Непрекъснато увеличаващите се изисквания за повишаване на енергийната ефективност през последните години, поставят все по-често въпроса за използване на обзавеждане, притежаващо висок коефициент на полезно действие КПД. Това ще допринесе за повишаване на конкурентоспособността на произвежданата продукция. Известно е, че основен елемент в захранващите блокове на компютри, мобилни телефони, енергоспестяващи луминисцентни лампи, непрекъснати захранвания, регулаторите на постоянно напрежение и др. са импулсните преобразуватели на енергия [9]. Те притежават висок КПД, който се осигурява от ключовия режим на работа на полупроводниковите силови елементи. Техният принцип на работа се базира на ключово управление на силови елементи в зависимост от потреблението чрез широчинно импулсна модулация (ШИМ). Това дава възможност автоматично да се оптимизират режимите на работа при различно натоварване, чрез изменение коефициента на запълване.

Други предимства на импулсните стабилизатори е широкият диапазон на регулиране - работа при големи толеранси на входните напрежения. Съществен недостатък на импулсните преобразуватели на енергия са свързани с генерирането на хармоничните съставлящи на изхода, които се предават по електричес-

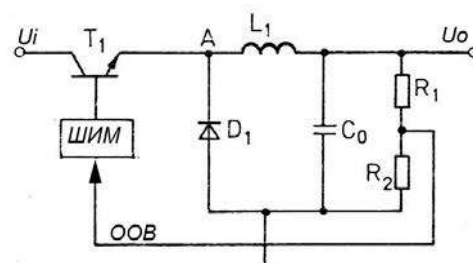
ката мрежа към консуматора като внасят вредни електрически шумове и „замърсявания”, които могат да разстроят неговата работа.

Целта на настоящата статия е да се изследват нивата на пулсации и коефициентът на пулсации на импулсен стабилизатор преобразувател на енергия от понижаваш вид.

ЕКСПЕРИМЕНТ

Методика

Структурната схема на импулсен стабилизатор преобразувател е показана на фиг.1. Тя се състои от модулатора за ШИМ, силов полупроводников ключ и филтър за хармонични съставлящи, реализирани от L_1 и C_0 .



Фиг. 1. Структурната схема на импулсен стабилизатор преобразувател на електрическа енергия от понижаваш тип

Една част от изходното напрежение U_0 се подава обратно. Тя се определя от съотноше-

нието $R_2/(R_1+R_2)$. Изходният сигнал от ШИМ е с правоъгълна форма, като периодът на импулсите е T . Коефициентът на запълване $\delta = t_{on}/T$ се управлява от разликата между напрежението на ООВ и опорно напрежение U_{ref} . Когато T_1 е отпушен напрежението в т. А е

$$U_A = U_i - U_{CEsat} = U_i, \quad (1)$$

където U_A е напрежението в т. А;
 U_i е постояннотоково входно напрежение
 U_{CEsat} е пад на напрежение в прехода С-Е при отпушен транзистор

Това напрежение обуславя протичането на ток през L_1 . Когато T_1 се запуши, L_1 се стреми да поддържа неизменен тока през себе си и по този начин поддържа и тока през товара. Диодът D_1 създава непрекъсната верига в този отрязък от време. Кондензаторът C_o изглажда изходното напрежение U_o .

Средното напрежение в точка А може да се определи по израза:

$$U_{(A=)} = \frac{(U_i - U_{CEsat}) \cdot t_{on}}{T} + \frac{(-U_{D1}) \cdot t_{off}}{T} = U_i \delta - U_{CEsat} \delta - U_{D1} (1 - \delta) \approx U_i \delta, \quad (2)$$

където δ е коефициент на запълване
 U_{D1} – пад на напрежение върху диода в права посока

t_{off} – време на изключване, когато транзистора е запушен

T - период на превключване

Вижда се, че L_1 и C_o не оказват влияние върху U_o , т.е.: $U_o = U_A = U_i$.

Следователно постоянната съставка на U_o може да се регулира и стабилизира чрез δ .

Индуктивността на L_1 е избирана така, че да се осигури непрекъснат ток през бобината по време на цикъла T . Големината на L_1 и C_o определят формата на тока през $L_1(I_L)$. Тя е триъгълна и е равна на тока през товара.

Падът на напрежение върху бобината се определя по израза:

$$U_L = L \cdot \frac{dI_L}{dt}, \quad (3)$$

където U_L е напрежение върху бобината
 L – индуктивност на бобината
 dI_L – диференциране тока през бобината
 dt – производна на времето

За периода на пропускане на T_1 може да се запише:

$$U_L = U_i - U_o = L \cdot \frac{\Delta I_L}{I_{on}}, \quad (4)$$

където ΔI_L е изменение на тока през бобината в режим на отпушен T_1

t_{on} - времето на включване

т.е. изменението на тока през t_{on} се определя от уравнението:

$$\Delta I_L = \frac{1}{L} \cdot (U_i - U_o) \cdot t_{on}. \quad (5)$$

Когато T_1 е запушен

$$U_L = -U_{D1} - U_o = -U_o.$$

Изменението на I_L по време на този период е

$$\Delta I_L = \frac{1}{L} \cdot (-U_o \cdot t_{off}), \quad (6)$$

където t_{off} е времето на изключване.

Препоръчва се за по-добро изглаждане на U_o да се въведе коефициент на запаса, така че

$$\Delta I_L \leq 0,4 \cdot I_o \quad [5] \quad (7)$$

Изразът (8) може да се реши по отношение стойността на бобината т.е.:

$$L_1 \geq \frac{(U_o / I_o) T (1 - \delta)}{0,4} = R_L \cdot T \cdot (1 - \delta) \cdot 2,5. \quad (8)$$

За определяне нивата на пулсации $u_{0(-)}$ и коефициента на пулсации $K_{пульс}$ се използват следните зависимости:

$$u_{0(-)} = \frac{U_o}{\pi^3 f_s^2 L_1 C_o} \approx \frac{U_o}{30 f_s^2 L_1 C_o}, \quad (9)$$

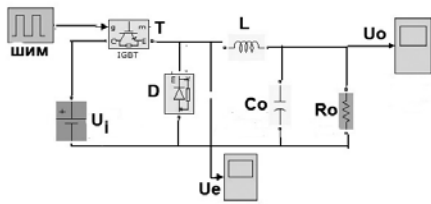
$$K_{пульс} = \frac{u_{0(-pp)}}{U_o} \approx \frac{1}{15 \cdot f_s^2 \cdot L_1 \cdot C_o}, \quad (10)$$

където f_s е честотата на превключване;

$u_{0(-pp)}$ – амплитуда от връх до връх от нивото на пулсации

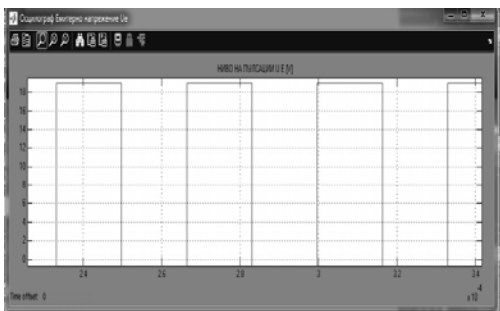
РЕЗУЛТАТИ И ОБСЪЖДАНЕ

Изчисляването $K_{пульс}$ при различни честоти на превключване f_s в диапазона от 25kHz до 50kHz през 5kHz е извършено в средата на Matlab Simulink и показва, че с увеличаване на f_s се намалява коефициентът на пулсации. За изследване на импулсния стабилизиран изправител е създаден модел, показан на фиг. 2.



Фиг. 2. Модел на DC/DC конвертор от понижаващ вид

Блок-импулсен генератор симулира ШИМ с коефициент $\delta = 50\%$ и период на превключване $T = 3,33 \cdot 10^{-5} \text{sec}$ (фиг. 2). Ключовите силови елементи са IGBT-транзистор и диод. Входното напрежение е постоянно с ниво $U_i = 20\text{V}$. Бобината L и кондензатора C_0 изпълняват функцията на режекторен филтър. Електрическият товар е активен $R_o = 20\Omega$ като режима на работа се определя от U_o , I_o и f_s .



Фиг. 3. Времедиаграма в емитера на силовия елемент

С помощта на осцилограф се измерват нивата на напрежението в емитера на транзистора и на изхода на стабилизатора. От тях се определя нивото на пулсациите (фиг. 4).



Фиг. 4. Нива на пулсации на изхода на импулсния стабилизатор на напрежение

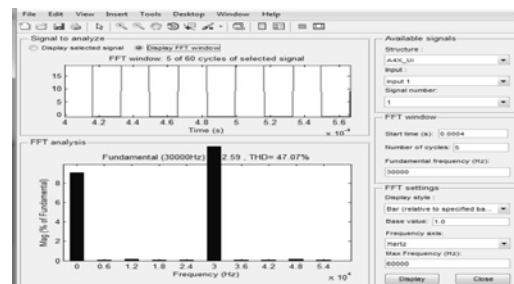
Нивата на пулсации и коефициентът на пулсации се определят съответно след заместване с числени стойности в изрази (9) и (10):

$$u_{0(\sim)} = 10,2 - 8,6 = 1,6/2 = 0,8\text{V},$$

$$K_{\text{пулс}} = 0,8/10 = 0,08\%.$$

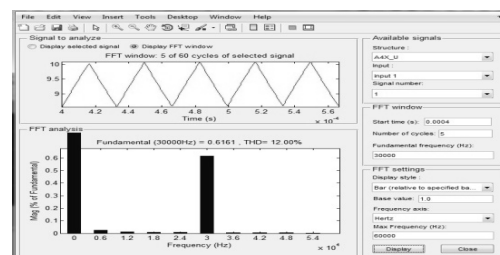
Анализът показва, че $K_{\text{пулс}}$ е по-висок от изчисления с $0,03\%$.

На фиг. 6 са показани резултати от спектралния анализ на АЧХ в емитера на транзистора. Високият процент на $THD_U = 47,07\%$ се генерира от ключовият режим на работа на нелинейния полупроводников елемент и има основен хармоник за изследвания преобразувател от понижаващ вид - $f_s = 30 \text{ kHz}$.



Фиг. 5. Към спектрален анализ на АЧХ в емитера на транзистора

Амплитудно-честотната характеристика на входа на LC-филтъра съдържа по-висока амплитуда на хармоник с честотата на превключване, отколкото на постоянното напрежение. Затова е необходимо напрежението да се филтрира чрез потискане на основния хармоника (фиг. 6). С режекторния LC-филтър се ограничава амплитудата на първия хармоник, осигурява се постоянно ниво на напрежението на изхода и се намалява THD_U до 17% .



Фиг. 6. Спектрален анализ на АЧХ измерен върху товара

Анализът показва, че включването на LC филтър в силовия контур на електрическата верига, ефективно потиска нивото на пулсации, предизвикани от честотата на превключване и нелинейният характер на полупроводниковия елемент.

ИЗВОДИ

Установено е, че основен недостатък на импулсните преобразуватели на енергия е генерирането на хармоничните съставлящи напрежението. Синтезирана е структурна схема на импулсен преобразувател, която е реализирана в среда на Matlab – Simulink. Доказано е, че с увеличаване честотата на превключване се намалява коефициентът на пулсации. Резултатите от извършените симулационни изследвания показват, че нивата на пулсациите на изхода на преобразувателите се дължат на ключовият режим на работа на силовите елементи. Те могат да бъдат ограничени чрез включването на LC филтри. Съпротивлението на утечка Rs е определящо за коефициента на пулсации.

ЛИТЕРАТУРА

1. Игнатов М., Ат. Маноилов, В. Лясков. *Токозахранващи устройства*, Техника, С., 2003. 258 стр. (учебник)
2. Йорданов, Й. *Приложение на MATLAB в инженерните изследвания Част 1, Русе, 2004.* <http://ecet.ecs.uni-ruse.bg>. (монография)
3. Колев, Й. *Токозахранващи устройства, Офсетно-печатна база при ВМЕИ Варна, 1994.* (учебник).
4. Краус, Х., Ч. Бостиан, Фр. Рааб, *Полупроводникова радиотехника, ДИ „Техника”, С., 1985.* (цитиране на статия)
5. Соклоф, С. *Приложения на аналогови интегрални схеми, ДИ Техника, С., 1990, 488 стр.*
6. Стефанов, Н., Т. Атанасов, Ат. Маноилов, *Наръчник по токозахранващи устройства, Техника, С., 1991.* (наръчник)
7. Табаков, Ст., Н. Николов, П. Горанов. *Тиристорни преобразуватели, Държавно издателство „техника”, София, 1984.* (учебник).
8. Худяков, Вл. *Силовая Электроника, №4”2005,* www.finestreet.ru (цитиране на статия)
9. Юдов, Д., Вълчев В. *Токозахранващи устройства, ”Ситроник” ООД, Варна, 2005, ISBN 978-954-9370-57-7.* (учебник)
10. Erickson, R. *DC-DC Power Converters, Article in Wiley Encyclopedia of Electrical and Electronics Engineering,* <http://ecee.colorado.edu/~rwe/papers/Encyc.pdf>. (цитиране на статия)

REFERENCES

1. Ignatov M., At. Manoilov, V.Lyaskov. *Tokozahranvashti ustroistva.* S., Tehnika, 2003.
2. Yordanov, Y. *Prilozhenia na MATLAB v inzhinernite izsledvania.* Chast 1, Ruse, 2004 - <http://ecet.ecs.uni-ruse.bg>.
3. Kolev, Y. *Tokozahranvashti ustroistva.* Varna, Ofsetno-pechatna baza pri VMEI, 1994.
4. Kraus, H, Ch, Bostian, Fr. Raab. *Poluprovodnikova radiotehnika.* S., Tehnika, 1985.
5. Soklof, S. *Prilozhenia na analofovi integralni shemi,* S, Tehnika, S., 1990.
6. Stefanov, N., T. Atanasov, At. Manoilov. *Narachnik po tokozahranvashti ustroistva.* S., Tehnika, 1991.
7. Tabakov, St., N. Nikolov, P. Goranov. *Tiristorni preobrazuvateli.* S., Tehnika, 1984
8. Hudyakov, Vl. *Silovaya Elektronika,* 2005, №4, 2006, №1. - www.finestreet.ru
9. Yudov, D., V. Valchev V. *Tokozahranvashti ustroistva,* Varna, Sitronik OOD, 2005.

ИЗПОЛЗВАНЕ НА CAD СИСТЕМИ В ИНЖЕНЕРНОТО ОБРАЗОВАНИЕ КАТО ВЪЗМОЖНОСТ ЗА ИНТЕРАКТИВНО ОБУЧЕНИЕ

Магдалена Дюлгерова

USE OF CAD SYSTEMS IN ENGINEERING EDUCATION AS ELEMENTS OF INTERACTIVE LEARNING

Magdalena Dyulgerova
E-mail: mdyulgerova@abv.bg

ABSTRACT

Nowadays, the modernization of education allows us to change the role of participants in the learning process. It gives them the real opportunity to become trainers, because by participation in the process of formation of new knowledge, they can actively make use of all the possibilities that the new virtual interactive environment offers. Information technologies are a tool for teachers to act both directly and indirectly and also promote students' active participation in the presentation and management of learning materials. This work presents a concept for the use of CAD-systems in engineering education as a component of interactive learning.

Key words: CAD-systems in education, interactive education, engineering education

ВЪВЕДЕНИЕ

Бързото развитие на икономиката, интензивното внедряване на новите технологии, необходимостта от създаване на висококачествени изделия налагат нови, по-високи изисквания към подготовката на инженерните кадри. Налице е необходимост от специалисти с умения за различни професионални нива и профили, които да са конкурентоспособни на пазара на труда. Те трябва да имат както специфичните за професията им компетенции, така и знания за други области, касаещи дейността им.

В последните години се наблюдава нарастване на изискванията на обществото към подготовката на творчески мислещи специалисти, способни към периодично обновяване на знанията си, готови към професионално израстване и професионална мобилност.

Новите условия налагат реализиране на нови концепции и методики за обучение, които изграждат основата на образователната парадигма. Създаването на актуализирани форми на представяне на учебния материал, на методики за работа с нови средства за обучение и способности за управление на самостоятелната познавателна дейност на индивида е обект на редица изследвания.

В съвременните научни постановки в областта на педагогиката [2-5], компютърът се разглежда като „мощен инструмент, който трябва да доведе до промени във всички компоненти на учебния процес, като се започне от съдържанието и се приключи с неговите организационни форми.“

Въвеждането на компютъра в обучението на всички нива – от начално и средно до висше, както и във всички курсове за учене през целия живот, създава основата на съвременния модел на учебния процес. Модернизацията на обучението създава предпоставки за промяна на ролята на всички участващи в процеса на учене.

На обучаемия се дава реална възможност да се превърне в обучаващ се, защото участва в процеса на формиране на нови знания, може да използва активно всички възможности, които му предлага новата виртуална интерактивна среда.

Информационните технологии предлагат на преподавателя да формира, освен пряко и непряко, но и активно присъствие в представянето и управлението на учебния материал.

Въвеждането на информационните технологии в образователния процес на инженерните специалности трябва да бъде придружено и от промени в методологията на

преподаване на общотехническите дисциплини. Интерактивните методи на обучение, с прилагане на информационните технологии, могат да увеличат активността на придобиване и използване на знанията. Интерактивните методи, за разлика от активните, са ориентирани към взаимодействие на студентите не само с преподавателя, но и един с друг.

В настоящата работа е представена концепция за използване на CAD-системите в инженерното образование като възможност за повишаване на качеството на интерактивното обучение в процеса на преподаване на техническите дисциплини.

Таблица 1. Сравнение на методите за интерактивно обучение [3]

ПАРАМЕТРИ НА СРАВНЕНИЕ	ИЗЛОЖЕНИЕ НА ПРЕПОДАВАТЕЛ	ДИСКУСИОННИ МЕТОДИ	СИТУАЦИОННИ МЕТОДИ	ЕМПИРИЧНИ МЕТОДИ
<i>време</i>	много малко време	повече	много време	много време
<i>ниво на активност на обучаващите се</i>	ниско	по-високо	високо	крайно високо
<i>ентузиазъм</i>	нисък	променлив	променлив	висок
<i>контрол</i>	преподавателя	разпределен	разпределен	повече от страна на обучаващите се
<i>гъвкавост</i>	твърди рамки	по-голяма гъвкавост	различно	висока гъвкавост
<i>отговорност</i>	преподавателя	разпределена	повече на обучаващите се	основно на обучаващите се
<i>резултати</i>	получаване на информация	разбиране на информация	формиране на аналитични умения	нееднородност на индивидуални резултати

ИЗЛОЖЕНИЕ

В съвременното проектиране и производство на изделия, машини, съоръжения, конструкции и др., е немислимо да се избегне използването на компютърната техника. В съвременния свят се наблюдава трайна тенденция за актуализиране на хардуера в почти всички стопански организации. Въпреки това, на практика, необходимата методологическа трансформация изостава от новото, бързоразвиващо се направление в междинния процес на проектиране и конструктивно-технологична подготовка на производството - компютърния инженеринг.

Използването на нови и последни версии на софтуерните системи пряко е свързано със знанията на персонала. Съвременните CAD (computer aided design) – системи претърпяха и претърпяват в последните години такива промени в концепцията си, че те могат да бъдат наречени и революционни. Изграждането на ново, подходящо за творческия инженер, мислене трябва да започне в началото на неговото обучение.

Една от основните цели при преподаването на общотехническите дисциплини е формирането на инженерна култура. Този проблем обхваща анализа на специфичните изисквания към интелектуалната дейност на човека в структурата на съвременното производство, характеризиращо се с висока степен на технологичност. Необходимо е да се засилва способността за оценяване на ситуацията, за бързо ориентиране и вземане на решения в динамиката на производствения процес. Общоинженерните науки формират фундамента на обучението, което е насочено към овладяване на технологични знания и формиране на технологични умения.

Изграждането на инженерното мислене е съпътствано с разбиране и запомняне на нови технически понятия. Те са свързани със запознаване на обучаващите се с описанието на устройството и принципите на действие на техническите обекти, с анализ на конструкции, с решаване на производствено-технологични задачи. В образователния процес може да се приложи структурен анализ на съдържанието на базата и на конкретните дидакти-

чески технологии. Широките възможности на съвременните системи за компютъризирано проектиране могат да се използват с индивидуалния и дедуктивния метод на формирането на понятията съобразно учебните програми.

Разглеждайки съществуващите методи на интерактивно обучение, показани в табл. 1 [3], може да се направи заключението, че традиционното, използвано все още обучение посредством „изложение на преподавател“, отнема сравнително малко време, но то не може да формира аналитични умения; активността на обучаемите е много ниска.

Използването на ситуационни, на емпирични методи разчупва традиционната рамка на общуване между преподавателя и обучаващия се [1], като диалогичността в процеса на обучение се увеличава.

Организирането на интерактивна образователна среда [6] води до:

- смяна на ролята на „обучаващия и обучавания“;
- повишена активност на учещите, в т.ч. и чрез групова/екипна работа;
- роля на водещия (когато има такъв) като улесняващ и подпомагащ учебната работа;
- интерактивни методи и техники на работа (основаващи се на взаимодействието).

В съвременните университети е развита материална база, актуализира се софтуерният капацитет. По този начин са създадени предпоставки за прилагане на компютърните технологии в интерактивното обучение в областта на общотехническите науки [2], [5].

Традиционните методи на преподаване следват практиката на създаване на конструктивно-технологична документация само върху листи хартия, което води до традиционно двумерно проектиране. Инженерът е принуден да въвежда своите идеи с помощта на равнинни фигури (2D), без да изгражда по-реалистичния тримерен (3D) модел.

В същото време всеки съвременен инженер - проектант, дизайнер, конструктор, анализатор, технолог и т.н., вече не се занимава с абстрактни примитиви, а с реални машинни елементи, конструкции и съоръжения или с техните тримерни компютърни модели. Конструирването на техническите съоръжения в съвременните проектантски фирми, в съвременното производство се извършва не от двумерно към тримерно моделиране, а в обратен направление – от пространствени модели към автоматизирано-генерирани чертежи.

В тази връзка се налага изводът, че изучаването на най-новите версии на CAD-системи в процеса на обучение в инженерните специалности е актуално.

Използвайки класификацията и формите на обучение, дефинирани в [3], както и установените предимства и недостатъци на различните методи на интерактивното обучение, може да се каже, че съвременните CAD-системи дават възможност да се реализира нова методология на обучение в областта на инженерните науки, като се приложат предимствата на ситуационните и емпиричните методи.

Високото ниво на визуализиране, реалистичността на изображенията, огромният брой на елементите в библиотеките на съвременните CAD-системи, последващите възможности за оценяване на якостното и деформационно състояние на техническите обекти дават основание да се формулира концепция за съвместно използване на метода на симулация и метода на проектите. В метода на проектите се залага на факта, че всяка разработка е уникална, защото проблемите не са абстрактно дефинирани, а са извлечени от конкретността на решаваната инженерна задача.

По този начин се предлага на обучаващите се алтернатива за цялостната организация на обучението, центрирана около конкретен познавателен или практически проблем. Целта при предложената концепция е разбирането на колкото се може повече аспекти, свързани с дадения проблем, в контекста на реалното конструирване.

CAD-системите се състоят от различни модули, които могат да се използват последователно за преподаване в различните общотехнически дисциплини, в съответствие на логическата структура на изграждането на учебния план на съответната инженерна специалност - „Инженерна графика“, „Техническа механика“, „Съпротивление на материалите“, „Машинознание“, „Машинни елементи“. Изучаването на модулите позволява на студентите да намалят времето за създаване на модел на съответното изделие, както и на неговата тримерна визуализация, да се ориентират по-лесно в реална производствена ситуация. Връзката на модулите се осъществява от системата, налице е възможност за импортиране на файловете.

Използването на CAD-системите в технологично-конструктивните процеси осигурява предпоставки за бързо и точно решаване

на всички проблеми на анализа и синтеза на инженерните изделия. Факт е, че прилагането на съвременните CAD-системи в съвременните стопански единици води до радикална промяна в начина на проектирането и производството. Основен носител на информация за съоръжението става неговият 3D-модел и генерираните от този модел чертежи са вторични обекти. Тримерният модел служи като основна връзка в разработването на методи за симулация на виртуалния инженеринг - технология за бързо прототипиране, симулация на механична обработка на детайли на машини с ЦПУ, анализ на вариантите, избор на оптимален вариант.

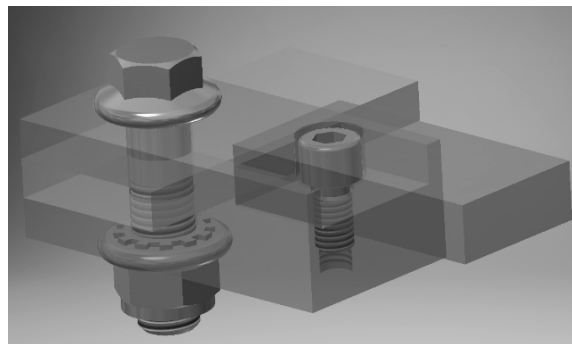
Предложената концепция се реализира с компютърните системи за автоматизиране на инженерния труд на фирма Autodesk [8]. Създадените виртуални модели дават възможност за визуализиране на учебния материал, за симулиране на различни реални ситуации, за създаване от страна на обучаващите се на малки по обем проекти, изградени от самите тях или от елементи, получени от виртуалните библиотеки на CAD-системата.

През последната година лицензионната политика на Autodesk се насочи към разширяване на достъпа до нейните продукти от страна на университетите, което дава възможност за работа освен в компютърните лаборатории, но и на личния компютър на всеки студент или преподавател.

Програмните системи на Autodesk – AUTOCAD и AUTODESK INVENTOR, се характеризират с дружелюбен интерфейс. Налице са възможности за сравнение, форми за анализ, търсене на оптималния вариант на моделиране на обектите чрез промяна на параметрите. Различните варианти на тримерните модели на разработени изделия фиксират определени етапи на умствената дейност на студента, основана на базата на психологическия механизъм – „синтез чрез анализ.“

Значително предимство на използването на тримерните виртуални модели е възможността да се разгледа структурата на бъдещите изделия, да се проследят кинематични и динамични параметри на съставляващите ги елементи.

На фиг. 1 е показан тримерен виртуален модел на резбово съединение. Резбовото съединение е от групата на разглобяемите съединения и се състои обикновено от стандартизирани елементи. Виртуалният модел е из-



Фиг. 1. Виртуален тримерен модел на резбово съединение.

граден с Autodesk Inventor и неговото използване в представянето на лекционния материал, както и предоставената на студентите възможност сами да го конструират в упражненията, увеличава интерактивността. Виртуалният тримерен модел може да бъде подложен на различни натоварвания и да се получат параметрите от якостно-деформационния анализ.

Като резултат на използването на тримерната реализация на основните конструктивни елементи, обучаващите се в общотехническите дисциплини формират начални умения за проектиране и синтезиране, за предсказване на използването им в сглобени единици и тенденциите на развитие на съответния обект. По този начин изграждането на умения за работа във виртуалната реалност става неразделна част от формирането на творческо конструктивно мислене, от развитието на интелектуални способности.

Използването на CAD-системите в инженерното образование по общотехническите дисциплини разширява границите на интерактивността на обучението. В следствие на това се повишава качеството на обучението на базата на използването в образователния процес на съвременните информационни технологии. Прилагането на интерактивни методи за обучение води до повишаване на интелектуалните компоненти на образователната дейност. Задаването на индивидуални задачи стимулира творческото мислене на обучаващия се. Достъпът до виртуалните библиотеки от различни стандартизирани машинни елементи и материали позволява увеличаването на ефективността на възприемането на информацията.

Обучаващият се, в ролята си на конструктор има възможността да обогатява наличната база от модели.

Предложената концепция, която е основана на базата на съвременните компютърни технологии, създава предпоставки за развитие на дистанционното обучение по съответните дисциплини.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Представена е концепция за използване на САД-системите в инженерното образование, която комбинира метода на симулация и метода на проектите с цел повишаване на качеството на интерактивното обучение.

Разгледана е компютърната система за автоматизирано проектиране Autodesk Inventor, даваща възможност за активиране на психологическия механизъм – „синтез чрез анализ.“

Използването на САД-системи предлага на обучаващите се алтернатива за цялостната организация на обучението, центрирана около конкретен познавателен или практически проблем. По този начин се дава възможност за разбирането на повече аспекти, свързани с дадения проблем, в контекста на реалното конструиране.

ЛИТЕРАТУРА

1. Димитрова, Зл. Теоретичен модел за професионална компетентност на учителя като аниматор. - *Годишник на Университет „Проф. Асен Златаров“*, Бургас, 2011, том 2, с. 231- 234.

2. Дюлгерова М., Д. Русев, Св. Ковачева. Методика за програмно обезпечаване на компютърно учебно място по дисциплината „Техническа механика“. - *ЮНК*, Тракийски университет, т. 1, 2005, с. 56.

3. Иванов, И. Педагогическата интерактивност. - *Иновации и интерактивни технологии в образованието*, София, 2012

4. Иванов. И. Интерактивни методи на обучение. - *Юбилейна научна конференция с международно участие 50 години ДИПКУ*, Варна, 2010.

5. Русев, Д., Й.Николова. Some possibilities to an updating of the training in the disciplines as the Engineering graphics and the Technical documentation, *Announcements of Union of Scientists*, Sliven, 2013, v. 24, p. 236-41.

6. Тодорина, Д. Създаване на интерактивна образователна среда (теоретични и приложни аспекти). - Сб. „*Интерактивните методи в съвременното образование*“, УИ „Н. Рилски“-Благоевград, 2010.

7. Красильникова, В. Концепция компютърной технологии обучения. Оренбург: ОГУ, 2008.

8. www.Autodesk.com/

REFERENCES

1. Dimitrova Zl. Teoretichen model za profesionalna kompetentnost na uchatelya kato animator. – *Godishnik na Universitet Prof. d-r Asen Zlatarov*, Burgas, 2011, t.2, s.231-234.

2. Dyulgerova M., D. Rusev, Sv. Kovacheva, Metodika za programno obezpechavane na kompyutarno uchebno myasto po disciplinata “Technicheska mehanika”. – *UNK*, t.1, 2005.

3. Ivanov, I. Pedagogicheskata interaktivnost. – *Inovatsii I interaktivni tehnologii v obrazovaniето*, Sofia, 2012.

4. Ivanov I., *Interaktivni metodi za obuchnie*. UNK, Varna, 2010.

5. Rusev D., Y. Nikolova. Some possibilities to an updating of the training in the disciplines as the Engineering graphics and the Technical documentation, *Announcements of Union of Scientists*, Sliven, 2013, v. 24, p. 236-41.

6. Todorina, D. Sazdavane na interaktivna obrazovatelna sreda (teoretichni i prilozhni aspekti). – *Sb. „Interaktivnite metodi v savremennoto obrazovanie“*. UI „N. Rilski“, Blagoevgrad, 2010.

7. Krasilnikova, *Koncepciya kompyuternoy tehnologii obucheniya*.Orenburg, OGU, 2008.

8. www.Autodesk.com/

ИЕРАРХИЧНО ПЛАНИРАНЕ НА СИСТЕМИ РЕАЛНО ВРЕМЕ НА БАЗА МНОГОЯДРЕНИ КОНФИГУРАЦИИ ЗА ПЕРСОНАЛНИ КОМПЮТРИ

Станислав Симеонов, Нели Симеонова, Асен Илиев

HIERARCHICAL SCHEDULING FOR REAL-TIME SYSTEMS BASED ON MULTICORE CONFIGURATIONS FOR PCS

Stanislav Simeonov, Neli Simeonova, Assen Iliev
E-mail: stanislav_simeonov@btu.bg

ABSTRACT

Virtualization has been receiving increasing attention in embedded real-time systems. However, real-time systems whose correctness depends on timing requirements are not easily applicable for virtualization since virtualization mainly focuses on functional correctness. A hierarchical scheduling framework provides a method of composing the complex timing requirements of real-time systems. The general purpose OSs and real-time OSs are allowed to run on the same processor concurrently. These trends are making it more and more difficult to ensure the timing guarantees of these systems: traditional approaches were developed for much simpler systems and are difficult to scale. As system sizes are growing further, designing future cyber-physical systems is going to be even more challenging. Compositional design and compositional analysis have emerged as an effective means to address this challenge.

Keywords: *real-time, operating system, rate monotonic, polling server, virtualization, cyber-physical systems*

ВЪВЕДЕНИЕ

Широкото приложение на вградените системи е предпоставка за създаване на голямо разнообразие от сценарии на приложения. Виртуализацията навлиза все по широко в различни аспекти на приложенията. Като причини за виртуализацията може да се посочат:

- наличие на голямо количество апаратни ресурси, които не винаги се използват ефективно;
- капсулиране на отделните виртуални машини, създаващи условия за достигане на по висока степен на сигурност;
- пълноценно и ефективно планиране на ресурсите в рамките на компютърната система;
- едновременно използване на различни платформи и ефективен достъп до специализирани контролери.

Доскоро виртуализацията се реализираше преди всичко на системи сървъри. В последно време тя придобива все по-голямо значение и при вградените системи. Реализацията на виртуализирани системи, в кои-то да се запазват условията на реално време, е едно предизвикателство. В това отношение компютърните системи, изградени на база

персонални компютри, са област, която все още е не достатъчно разработена.

Виртуализацията може да се дефинира като методология за разпределяне на ресурсите на персоналния компютър между множество обкръжения, на база различни платформи. Така виртуализацията създава условия за обработка на задачи от тип реално време и едновременно с това - обработка на задачи от операционни системи с общо предназначение. На база на апаратните абстракции се създават условия за лесна миграция на програмни системи от една операционна система към друга. Реализацията на виртуални системи на база хипервайзор дава възможност за скалиране и ефективно разпределение на множество ядра в рамките на персоналния компютър. Виртуализацията създава илюзията за едновременна обработка на задачи, които представляват активности в различни операционни системи.

Паравиртуализацията е един вариант за реализация. Предвиден е междинен програмен слой, който в много случаи носи наименованието монитор на виртуалната система. Хипервайзорът управлява конкурентното използване на ресурси в рамките на виртуалните процесори.

Целта на настоящата разработка е да се създаде тестова установка, която да дава възможност за измержване отклоненията във времето при обработката на хетерогенни задачи от тип реално време в режим на виртуализация. Правилното отчитане на времето е много актуална задача по отношение на обработката в реално време, в режим на виртуализация. Съвременните реализации са на база изравняване на времето между хостовите и гостовите системи с помощта на Network Time Protocol (NTP). Добавеното време в този случай е трудно предсказуемо поради особеностите на реализацията на многозадачния режим и контекстното превключване между задачите. В настоящия материал се взема за пример планирането на периодични задачи на база възможно по-прост алгоритъм с фиксирано разпределение на приоритетите и взаимодействието им с аperiodични такива. Като аperiodична задача се приема полинг сървър, от гледна точка на простотата на неговата имплементация.

ПОЛИНГ СЪРВЪР И АНАЛИЗ НА ПЛАНИРУЕМОСТТА

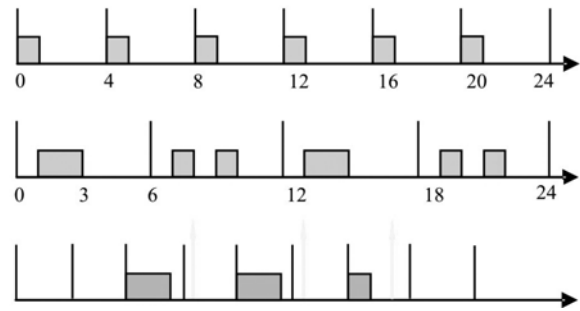
В настоящата разработка се залага на теоретичната постановка на полинг сървъра. Простотата на постановката позволява лесна програмна реализация. С помощта на полинг сървъра, в комбинация с техниката на алгоритъма Rate Monotonic (RM), се дава възможност за хетерогенно планиране на периодични и аperiodични задачи, което може да се дефинира, като най-простата форма на йерархично планиране.

Дефиниция: Полинг сървър се нарича алгоритъм, позволяващ активиране през определен интервал от време T_{ps} и обслужване на наличните аperiodични заявки в рамките на своя капацитет C_{ps} [10]. При липса на налични заявки от аperiodични събития, полинг сървърът се деактивира до началото на следващия си период.

За отбелязване е, че ако възникне заявка за обработка на аperiodична задача след деактивиране на полинг сървъра, обработката ще започне едва в следващия период на неговата активация.

На фиг. 1 схематично е показан пример за работата на полинг сървър. Планирането на разпределение обработката на задачите се осъществява на базата на RM (Rate Monotonic) [2]. Аperiodичните заявки са илюстриране на третия ред. Приема се, че капацитетът на сървъра е $C_{ps} = 2$.

Обработката на отделните инстанции на сървъра се осъществява с приоритет, по-нисък от този на периодичните инстанции на задача τ_1 и по-висок от тези на задача τ_2 . Във време – момент $t=0$, започва обработката на инстанцията на задача τ_1 , в



Фиг. 1. Пример за работа на полинг сървър

съответствие с алгоритъма RM [1] [2]. Във време – момент $t=1$, обработката на инстанцията от задача τ_1 е завършена. Периодът на полинг сървъра е $T = 2,5$. Във време – момент $t = 1$ няма аperiodична заявка за обработка. При липса на заявка сървърът се деактивира, а наличният му капацитет се използва при обработка на ниско приоритетни периодични заявки. Като следствие на това, аperiodична заявка в момент $t=2$ не може да бъде обработена и трябва да изчака следващ период. Във време – момент $t = 5$, има налична аperiodична заявка. В този момент капацитетът на сървъра е отново $C_{ps} = 2$. При обработка на аperiodични задачи, капацитетът на сървъра не се увеличава инкрементално. След изразходване на капацитета за обработка не може да се продължи с обработка на следващи заявки в рамките на периода.

Планируемостта на периодичните задачи може да се гарантира посредством оценка интерференцията при обработката на полинг сървъра по време на своето периодично активиране. Най-тежкият случай е този, в който е налична интерференция, еквивалентна с тази на периодична задача, имаща период T_{ps} , т.е., този на активиране на сървъра и време за обработка, равно на капацитета му – C_{ps} . Независимо от броя на аperiodичните задачи, обработвани от полинг сървъра, максималното време за обработка си остава C_{ps} . Като следствие на това, утилизацията на сървъра ще бъде:

$$U_{PS} = \frac{C_{PS}}{T_{PS}},$$

където T_{ps} представлява периода на активиране на полинг сървъра. При наличност на n на брой задачи планируемостта е гарантирана, ако е спазено условието [10]:

$$U_P + U_{PS} \leq U_{lub}(n+1) \quad (1.1)$$

Ако периодичните задачи, включително и сървърът, се планират на база RM, то проверката за планируемост изглежда по следния начин [1]:

$$\sum_{i=1}^n \frac{C_i}{T_i} + \frac{C_{PS}}{T_{PS}} \leq (n+1) \left[2^{\frac{1}{(n+1)}} - 1 \right] \quad (1.2)$$

Възможно е създаването на повече от един полинг сървъри, които да се активират конкурентно, за обработка на различни аperiodични задачи. В зависимост от приоритета, активирането на високорановитетни сървъри би могло да обслужва по-важните заявки. Ако се приеме, че броят на паралелно обработваните периодични задачи представлява множество с n на брой елементи, а са налични m на брой полинг сървъри, обработващи аperiodични задачи, а те са планирани на база RM, то съгласно уравнение (1.1) и [10] може да запише:

$$U_P + \sum_{j=1}^m U_{PS_j} \leq U_{lub}(n + m) \quad (1.3)$$

По-прецизна проверка за планируемостта може да бъде изведена, използвайки адаптирана техника за граници на Liu и Layland [2]. На това място трябва да се отбележи, че методът, показан в настоящия материал, е модифициран на методите, използвани в [10].

Приема се, че полинг сървърът е с максимален приоритет в системата. Това е полезно за реализация на системи, обработващи аperiodични събития, в рамките на строги условия за спазване на реално време. Най-тежката ситуация при обработката се характеризира със следните параметри [10]:

$$\begin{cases} C_{PS} = T_1 - T_{PS} \\ C_1 = T_2 - T_1 \\ C_2 = T_3 - T_2 \\ \dots \\ C_{n-1} = T_n - T_{n-1} \\ C_n = T_{PS} - C_{PS} - \sum_{i=1}^{n-1} C_i = 2T_{PS} - T_n \end{cases} \quad (1.4)$$

Тук се обръща внимание на факта, че съвкупността уравнения (1.4) са пряко следствие на условията в [3], [4], [5] за най-тежък случай при обработката на задачите. За резултатната утилизация може да се запише:

$$\begin{aligned} U &= \frac{C_{PS}}{T_{PS}} + \frac{C_1}{T_1} + \dots + \frac{C_n}{T_n} = \\ &= U_{PS} + \frac{T_2 - T_1}{\tau_1} + \dots + \frac{T_n - T_{n-1}}{\tau_{n-1}} + \frac{2T_{PS} - T_n}{\tau_n} = \\ &= U_{PS} + \frac{T_2}{T_1} + \dots + \frac{T_n}{T_{n-1}} + \left(\frac{2T_{PS}}{T_1} \right) \frac{T_1}{T_n} - n \end{aligned} \quad (1.5)$$

За опростяване на изчисленията ще бъдат въведени следните полагания:

$$\begin{cases} R_{PS} = \frac{T_1}{T_{PS}} \\ R_i = \frac{T_{i+1}}{T_i} \\ K = \frac{2T_{PS}}{T_1} = \frac{2}{R_{PS}} \end{cases} \quad (1.6)$$

На това място ще се използва подходът в [10] за определяне на утилизацията при RM и може да се запише:

$$U = U_{PS} + \sum_{i=1}^{n-1} R_i + \frac{K}{R_1 R_2 \dots R_{n-1}} - n \quad (1.7)$$

След последователност от математически преобразувания, свързани с намиране на екстремни стойности на функции с повече от една променлива, може да се запишат следните зависимости за R в случая на минимална утилизация:

$$R_1 = R_2 = \dots = R_{n-1} = K^{\frac{1}{n}} \quad (1.8)$$

Анализът на планируемостта се базира винаги на граничната стойност на утилизацията U_{lub} , която в разглеждания случай представлява минималната стойност на U . След субституция с намерените стойности за променливите R_i , за граничната стойност U_{lub} може да се запише:

$$U_{lub} = U_{PS} + n \left(K^{\frac{1}{n}} - 1 \right) \quad (1.9)$$

На това място може да се запишат и следните равенства:

$$U_{PS} = \frac{C_{PS}}{T_{PS}} = \frac{T_1 - T_{PS}}{T_{PS}} = R_S - 1 \quad (1.10)$$

По този начин, имайки предвид (1.10), параметърът K може да се пренапише по следния начин: $K = \frac{2}{R_{PS}} = \frac{2}{U_{PS} + 1}$ (1.11)

Използвайки зависимостта (1.11), граничната стойност на утилизацията може да бъде определена като:

$$U_{lub} = U_{PS} + n \left[\left(\frac{2}{U_{PS} + 1} \right)^{\frac{1}{n}} - 1 \right] \quad (1.12)$$

Намирайки границата на функцията в уравнение (1.12) за n , клонящо към нула, ще бъдат определени най-тежките условия за обработка. Уравнението ще придобие вида [1] [6]:

$$\lim_{n \rightarrow \infty} U_{lub} = U_{PS} + \ln \left(\frac{2}{U_{PS} + 1} \right) \quad (1.13)$$

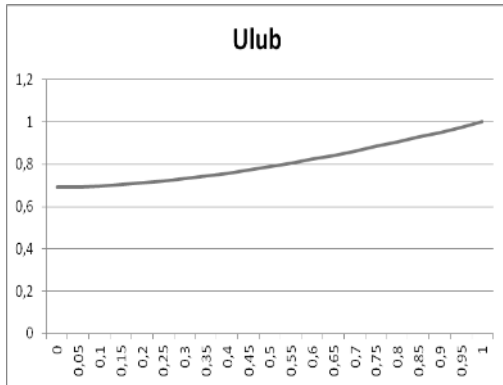
Уравнение (1.13) показва взаимната връзка на U_{lub} като функция на U_{PS} . Тази зависимост е показана на графиката на фиг. 2.

Последните зависимости дават възможност да се обобща, че ако е дадено множество от независими периодични задачи, на брой n , с обща утилизация U_P и полинг сървър с утилизация U_{PS} , планируемостта е гарантирана с помощта на алгоритъм RM, ако:

$$U_{PS} + U_P \leq U_{PS} + n \left(K^{\frac{1}{n}} - 1 \right) \quad (1.14)$$

Ако:

$$U_P \leq n \left[\left(\frac{2}{U_{PS} + 1} \right)^{\frac{1}{n}} - 1 \right] \quad (1.15)$$



Фиг.2. Зависимост $U_{lub}=f(U_{PS})$

На това място може да се обобщи, че тестът за планируемост, представен с уравнение (1.15), е валиден при реализация на всякакви видове сървъри, чийто инстанции се обработват като периодични задачи.

ПРАКТИЧЕСКА РЕАЛИЗАЦИЯ НА КОМПОЗИЦИОННО ПЛАНИРАНЕ С XEN

А. КОМПОЗИЦИОННО ПЛАНИРАНЕ И ПЕРИОДИЧЕН РЕСУРСЕН МОДЕЛ

При композиционното планиране се приема, че системата се състои от съвкупност от компоненти. Всеки компонент от своя страна също е съвкупност от субкомпоненти. Всеки компонент се дефинира по следния начин [1]:

$$C = (W, R, A) \quad (2.1),$$

където W представлява натоварването (т.е. времето за обработката на задачите), R – това са необходимите ресурси, A – това е политиката на планиране на W . Като политика за планиране на W ще се приеме RM (Rate Monotonic) [6] [10]. Приема се, че всички задачи са периодични, като всяка задача T_i се дефинира въз основа на своя период p_i и времето за обработка в най-тежката ситуация e_i . Условието, което трябва да бъде спазено, е:

$$p_i \geq e_i \geq 0 \quad (2.2)$$

Периодичният ресурсен модел се дефинира посредством:

$$G = (P, \Theta) \quad (2.3),$$

където P представлява периода, а Θ е гарантираният бюджет на ресурса за всеки един период. Пропускателната способност на G се дефинира като:

$$bw(G) = \Theta/P \quad (2.4)$$

Даден периодичен ресурсен модел е оптимален за W , ако притежава минимална пропускателна способност между всички периодични ресурсни модели, които могат да реализират осъществими планирания.

Реализацията на периодичен ресурсен модел много често може да бъде под формата на полинг сървър, с наличен период P и бюджет за обработка Θ . Това може да се интерпретира и по следния начин: Сървърът е готов за обработка всеки P на брой време – интервал и времето за обработка е Θ време – интервала. По този начин този вид сървър може да се разгледа като периодична задача.

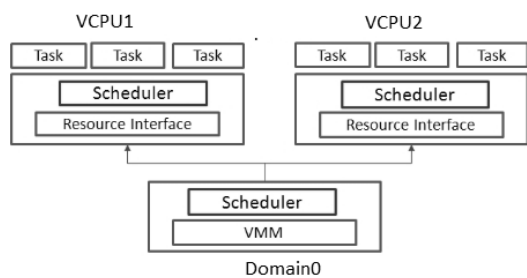
В. ОБЩ ПРЕГЛЕД НА XEN

Системата Xen [7] е сравнително добре разпространен монитор на виртуална машина с отворен код. При нейната реализация е възможно да се дефинират хостова система и съвкупност от гостови операционни системи конкурентно. В съответствие с терминологията на Xen е прието те да се наричат домейни и да се предоставя възможност за обработката им конкурентно. За гарантиране на факта, че всяка гостова операционна система ще получи необходимото количество време за обработка на централния процесор, Xen поддържа структура за планиране, на базата на която всеки разработчик е в състояние да реализира необходимата му политика за планиране. В тази структура основният елемент, гост системата, се състои от виртуални централни процесори (VCPU). Всяка една гост система може да включва в себе си един или повече VCPU. Създава се и празно (Idle) VCPU, което съответства на задачата IDLE в традиционните операционни системи. При разработката на Xen се има предвид и реализация на т.нар. RT Xen [7] [8], имаща възможности за виртуализация на системи от тип реално време.

С. ПОДХОД ПРИ РЕАЛИЗАЦИЯ

При реализацията се подхожда сравнително стандартно. Композиционното планиране включва в себе си описаните по-горе компоненти. Хостовата система реализира планиране на базата на политиката RT (Rate Monotonic). На фиг. 3 е показан структурата на реализацията.

Структурата до голяма степен е сходна с тази в [9], но тук става въпрос за реализация на 2 – ядрена система и базирана върху Xen RT, с промени в ядрото. Хостовата система е в рамките на Domain0.



Фиг. 3. Реализация на виртуализирана система

Всички останали домейни кореспондират със субкомпонентите, описани по-горе. Планирането е на база периодичен ресурсен модел (полинг сървър), на практика е един модифициран вариант на RT. Всеки период на сървъра, както и неговия бюджет, се пресмята на базата на квантово-базираното разширение за композиционно планиране [11], [12]. За големина на кванта е приета 1 ms. Тази стойност е установена опитно и представлява много добро приближение, при минимално влияние на допълнителните обработки и тяхната интерференция с обработките на задачата. За по-точни измервания се налага доработка на системата RT Xen, като се реализира паравиртуално обръщение към реален таймер. За момента това не е възможно и специално на това място могат да се изкажат големи съмнения по въпросите за виртуализация на системи реално време и нейната реализация.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ И НАСОКИ ЗА РАБОТА

Паравиртуализацията [15], [16] е направление при реализацията на виртуални системи. Липсата на синхронно време е проблем, който до голяма степен възпрепятства налагането на виртуализацията в областта на реалното време. Работата в представения материал е свързана с работата на екипа по проект ДНТС Германия 01/11, една от основните задачи на който е създаване условия за реализация на виртуализация в областта на операционните системи от тип реално време. Налични са вече частични решения, които ще бъдат публикувани впоследствие.

ЛИТЕРАТУРА

1. I. Shin and I. Lee, "Compositional Real-Time Scheduling Framework with Periodic Model, ACM Transactions on Embedded Computing Systems (TECS), 2008.
2. A. Easwaran, M. Anand, and I. Lee, "Compositional Analysis Framework Using EDP Resource Models," in RTSS, 2007.

3. L. Sha, J. P. Lehoczky, and R. Rajkumar, "Solutions for Some Practical Problems in Technologies in Automation (ANIPLA2006), Rome, Italy, November 2006.

4. A. Easwaran, I. Lee, I. Shin, and O. Sokolsky, "Compositional Schedulability Analysis of Hierarchical Real-Time Systems," in ISORC, 2007.

5. A. Easwaran, I. Lee, O. Sokolsky, and S. Vestal, "A Compositional Framework for Avionics (ARINC-653) Systems, Tech Report MS-CIS-09-04, 2009, University of Pennsylvania. Online Available: <http://repository.upenn.edu/cisreports/898>

6. A. K. Mok, X. Feng, and D. Chen, Resource partition for real-time systems, In Proceedings of the 7th IEEE Real-Time Technology and Applications Symposium, pages 75–84, Taipei, Taiwan, May 2001.

7. A. Easwaran, I. Lee, O. Sokolsky, and S. Vestal, "A Compositional Framework for Avionics (ARINC-653) Systems, Tech Report MS-CIS-09-04, University of Pennsylvania, 2009.

8. S. Xi, J. Wilson, C. Lu, and C. Gill, "RT-Xen: Real-Time Virtualization Based on Hierarchical Scheduling," in EMSOFT, 2011.

9. J. Lee, Sisu Xi, Sanjian Chen, Linh T.X. Phan, Chris Gill, Insup Lee, Chenyang Lu, and Oleg Sokolsky, "Realizing Compositional Scheduling Through Virtualization", 18th IEEE Real-Time and Embedded Technology and Applications Symposium (RTAS 2012) , 13-22. April 2012.

10. Giorgio C. Buttazzo, Hard RealTime Computing Systems, Predictable Scheduling Algorithms and Applications, Third Edition, ISBN 978-1-4614-0675-4, Springer Science Business Media, LLC 2011

11. Time keeping in VM Ware Virtual Machines, Information Guide, Fusion 5, 2012

12. D. Broman, C. Brooks, L. Greenberg, E. A. Lee, M. Masin, S. Tripakis, and M. Wetter. Determinate composition of fmus for co-simulation. In EMSOFT, 2013.

13. S. Chakraborty, L. T. X. Phan, and P. S. Thiagarajan. Event count automata: A state-based model for stream processing systems. In RTSS, 2005.

14. L. de Alfaro and T. A. Henzinger. Interface theories for component-based design. In EMSOFT, 2001.

15. M. De Wulf, L. Doyen, and J.-F. Raskin. Almost asap semantics: From timed models to timed implementations. In HSCC , 2004.

16. A. Easwaran, I. Shin, and I. Lee. Optimal virtual cluster-based multiprocessor scheduling. RTS, 43(1):25–59, 2009.

МНОГОФУНКЦИОНАЛНА ТЕРМОЕЛЕКТРИЧЕСКА СИСТЕМА

Ивайло Беловски, Йордан Георгиев, Анатолий Александров

MULTIFUNCTIONAL THERMOELECTRIC SYSTEM

Ivaylo Belovski, Jordan Georgiev, Anatoliy Aleksandrov
E-mail: ivbel@abv.bg

ABSTRACT

There has been an increasing interest in thermoelectric devices in recent years. This is due to their indisputable advantages, such as small size and they are environmentally safe, noiseless and reliable. The purpose of this study is to provide a multifunctional thermoelectric system for accurately maintaining the relative humidity and temperature in a closed volume.

Key words: thermoelectric modules, Peltier module, cooling devices

ВЪВЕДЕНИЕ

През последните години се наблюдава висок ръст на развитие на термоелектрическата техника. Това е продиктувано от засиления интерес към термоелектрически устройства с малки габаритни размери, безвредни за околната среда, безшумни, безопасни, надеждни и с дълъг срок на експлоатация. Всички тези изисквания се покриват от устройства, използващи полупроводникови термоелектрически модули, чийто принцип на работа се основава на ефекта на Пелтие [1]. Ефектът на термоелектрическото охлаждане (ефект на Пелтие) е бил открит още през 1834 г., но практическото му приложение започва през петдесетте години на миналия век, когато руският учен Абрам Йофе слага началото на теоретичното изследване на полупроводниковите термоелементи.

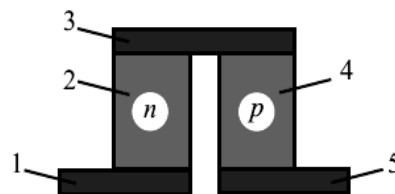
Безусловните предимства обуславят и широкото приложение на термоелектрическите модули. Те се използват в космическата и военната промишленост [2], медицината, електрониката, биологията и в много други области на науката, техниката и съвременния бит.

Термоелектрическите преобразуватели на енергия са елементи, които пряко преобразуват температурната разлика в електрическа енергия или електрическата енергия в температурен градиент. Те могат да бъдат разделени на три основни групи:

- термоелектрически генератори;
- термоелектрически хладилници;

- термоелектрически нагреватели.

Основно звено в термоелектрическите преобразуватели е термоелементът [3]. Термоелемент се нарича преобразувател на термоелектрическа енергия, съдържащ минимален брой компоненти, в който възниква ефект, необходим за принципа му на работа. Най-разпространеният термоелемент е този, чийто принцип на работа се основава на надлъжния ефект на Зеебек или Пелтие, наричан просто термодвойка. Неговата опростена схема е показана на фиг. 1.



Фиг. 1. Термоелемент

1, 3, 5 – метални пластини; 2 – полупроводник n – тип; 4 – полупроводник p – тип.

Термоелектрическите преобразуватели се наричат термоелектрически модули (ТЕМ). Те са активната част на устройствата и системите, в които се извършва термоелектрическо преобразуване на енергията [4].

Цел на настоящата разработка е да се създаде работеща многофункционална термоелектрическа система (ТЕС) за термостатиране на затворен обем, с възможност за плавно регулиране и поддържане на температурата и влажността в обема.

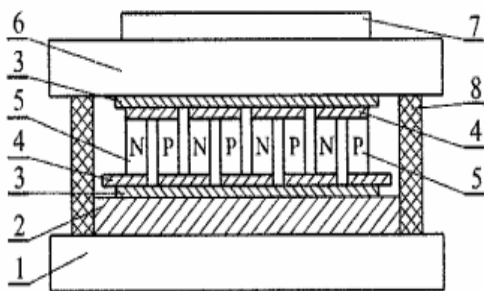
ЕКСПЕРИМЕНТ

Експериментът е проведен след проектиране и конструиране на многофункционална термоелектрическа система, осигуряваща необходимата термо - и влаго - стабилизация. Тя се състои от следните модули:

1. Термоизолационна камера.
2. Термоелектрическа батерия (ТЕБ).
3. Нагревател: Термодатчик – ИС TCN75-AVUA [5].
3. Двупозиционен терморегулатор, реализиран с микроконтролер PIC 16F873A-I/SP.
4. Датчик за влажност - DHT11.
5. Регулатор на влажност, реализиран с микроконтролер PIC16F873.
6. LED индикация и контрол.

Термоизолационната камера представлява термостатиран съд, изграден от двойни стени, между които е вграден термоизолационен слой. В съда е монтиран вентилатор, осигуряващ равномерно разпределение на въздушния поток.

За регулиране на влажността се използва ТЕБ, в която е монтиран ТЕМ на Пелтие. При повишаване на влажността над предварително зададеното ниво, с помощта на микроконтролер PIC16F873 се включва ТЕБ в режим на охлаждане и абсорбира излишната влажност. За нормална работа на ТЕМ е необходимо да се осигури ефективен топлообмен между горещата и студената му страна. За тази цел се използват подходящи радиатори и вентилатор за горещия край (фиг. 2).



Фиг. 2. Термоелектрическа батерия
1, 6 – радиатори; 2 – топлоотвод; 3 - керамични плочи; 4 – метални шини; 5 - полупроводници P и N тип; 7 – вентилатор; 8 - топлоизолационен слой.

Функцията на нагревател в ТЕС се изпълнява от лампа с нажежаема жица.

Като термодатчик се използва ИС TCN75-AVUA. Тя е с цифров изход и дава 12 битов

резултат в обхвата: $(-40 \div 125)^\circ\text{C}$ с резолюция от 0.5 до 0.0625°C . В температурния интервал $(20 \div 40)^\circ\text{C}$ точността е под $0,2^\circ\text{C}$. Изходът е двупроводен, с протокол I²C. Максималната честота на CLOCK е 400 kHz , а минималното време за измерване с резолюция 0.0625°C е 240 ms .

Двупозиционният терморегулатор е реализиран на базата на микроконтролер PIC 16F873A-I/SP. Активирани са 4 прекъсвания:

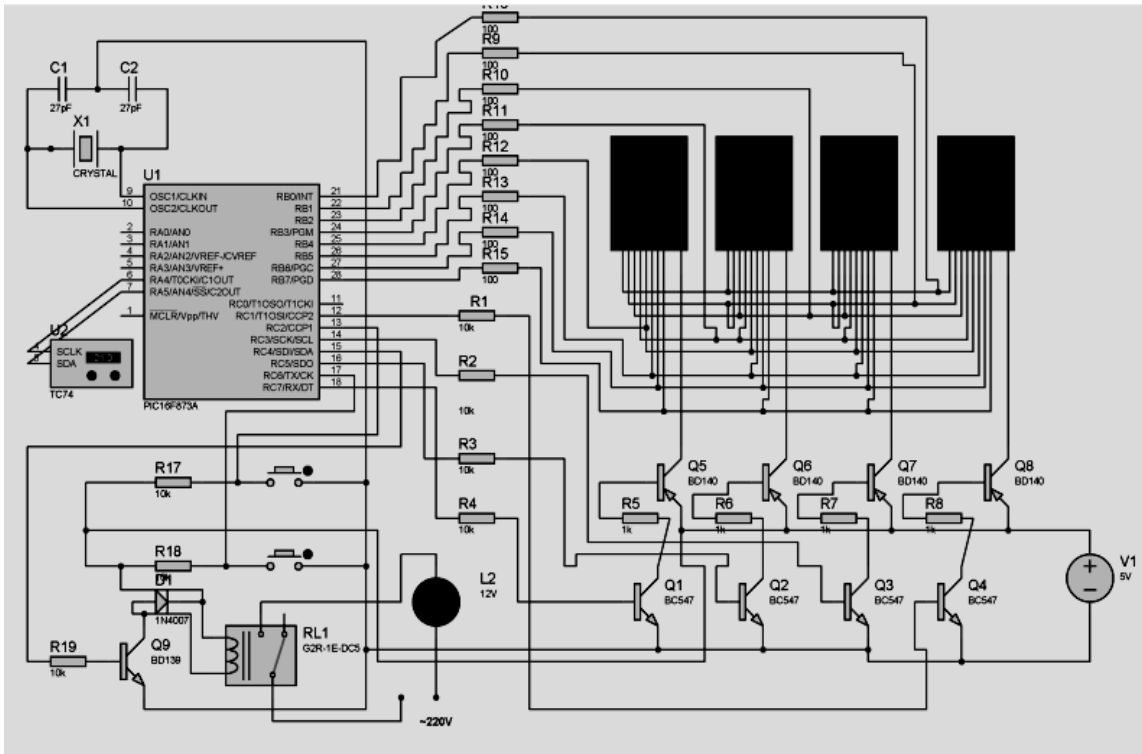
- от външен източник (за нулев детектор на мрежовото захранване);
- от таймер 0 (за вътрешен цикъл - броят на стъпките на мощността на нагревателя);
- от таймер 1 (за четене на информацията от термодатчика);
- от таймер 2 (за база време на динамичната индикация).

В основния цикъл на програмата се прави настройка на желаната температура и се реализира двупозиционният алгоритъм на терморегулатора, като нагревателят се включва плавно приблизително за 1 секунда, което удължава живота му. Желаната температура и броят цикли на таймер 0 се пазят и след изключване на захранването в EEPROM-а на микроконтролера.

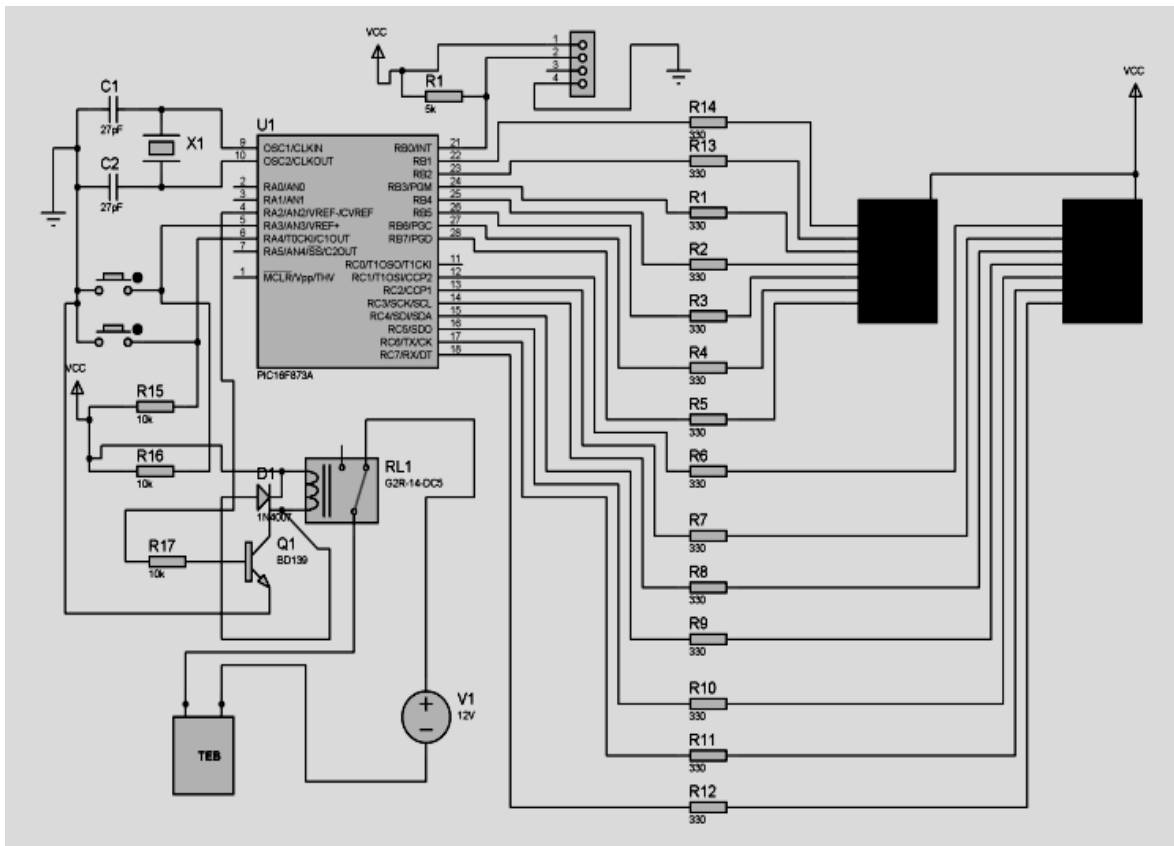
Индикацията е динамична. Реализирана е с четири светодиодни седемсегментни цифрови индикатори, като показанието на нея е заключено до $0,01^\circ\text{C}$. След настройка на желаната температура, на дисплея се индицира текущата температура, като същевременно се прави запис в EEPROM-а на микроконтролера.

Като датчик за влажност се използва модул DHT11, даващ по еднопроводен интерфейс четири байта данни, носещи информация за температурата ($0 \div 50^\circ\text{C}$) и относителната влажност ($20 \div 90\% \text{ RH}$) в двоичен и двоично-десетичен код. Регулирането на влажността в обема се управлява от микроконтролер PIC16F873. Микроконтролерът управлява статично двусегментна индикация, показваща относителната влажност на въздуха в ТЕС.

На фиг. 3 и фиг. 4 са представени принципните електрически схеми на двупозиционен терморегулатор, реализиран с микроконтролер PIC 16F873A-I/SP и на регулатора на влажност, реализиран с микроконтролер PIC16F873.



Фиг. 3. Терморегулятор, реализиран с микроконтролер PIC 16F873A-I/SP



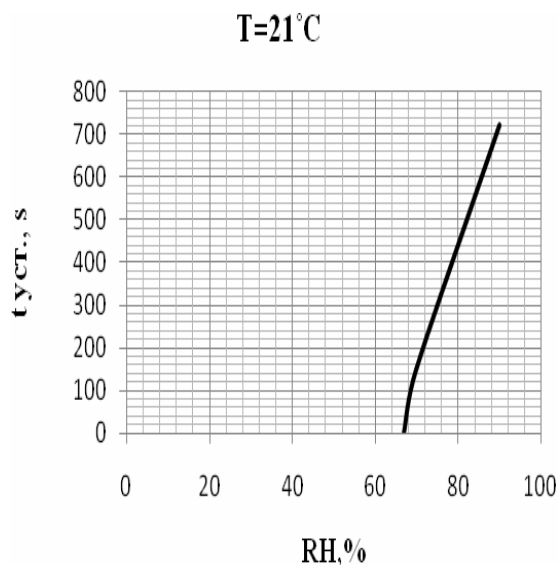
Фиг. 4. Регулатора на влажност, реализиран с микроконтролер PIC16F873

РЕЗУЛТАТИ И ОБСЪЖДАНЕ

Реализираната термоелектрическа система осигурява и поддържа предварително зададените температура и влажност. ТЕБ се включва при достигане на стойността на зададената относителна влажност в обема и регулира нейното ниво чрез абсорбция. Същевременно ТЕБ влияе на температурата в обема, като я понижава несъществено. За регулирането на температурата се грижи нагревателят, управляван от микроконтролер PIC16F873. Нагревателят от своя страна влияе на влажността в обема, като я повишава несъществено. По този начин системата след кратко време влиза в режим на синхронизация и много точно поддържа зададените параметри на въздуха в обема.

Направени са експериментални измервания на времето за установяване на зададения режим t_{ycm} . На фиг. 5 е представена зависимостта на времето за установяване във функция от зададената относителна влажност при константна температура:

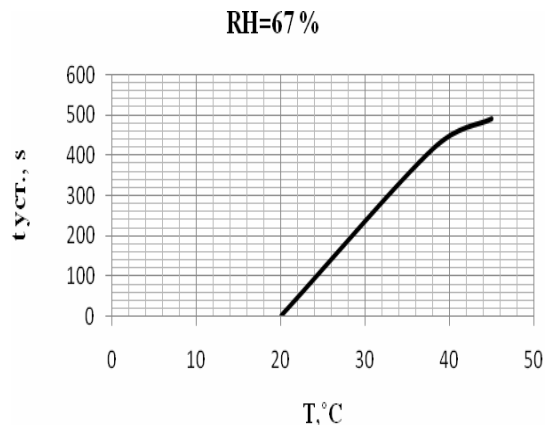
$$t_{ycm} = f(RH), T = const.$$



Фиг. 5. Зависимост на времето за установяване от зададената относителна влажност: $t_{ycm} = f(RH), T = const.$

На фиг. 6 е представена зависимостта на времето за установяване във функция от зададената температура при константна относителна влажност:

$$t_{ycm} = f(T), RH = const.$$



Фиг. 6. Зависимост на времето за установяване от зададената температура:

$$t_{ycm} = f(T), RH = const.$$

От получените експериментални резултати могат да се направят следните изводи:

1. Многофункционалната ТЕС осигурява точно поддържане на относителна влажност и температура в затворен обем. ТЕС може да се използва като: микроферма за кълнове; инкубатор; за отглеждане на гъбен мицел и др.

2. ТЕБ демонстрира успешно още едно от многото си приложения (в режим на охлаждане), като осигурява ефективно регулиране на влажността в обема.

ЛИТЕРАТУРА

- Ильярский, О.И., Х.П. Удалов. Термоелектрические элементы. Москва, Энергия, 1970.
Plyarskij, O.I., H.P. Udalov. Termoelektricheskie elementi. Moskva, Energiya, 1970.
- Aerogels for Thermal Insulation of Thermoelectric Devices, NASA Tech Briefs, July 2006, NPO-40630
- Анатычук, Л. Термоелектрические преобразователи энергии, Институт Термоелектричества, Киев, 2003.
Anaichuk, L. Termoelektricheskie preobrazovately energii, Institut Termoelektrichestva= Kiev, 2003.
- Chen, M., G.J. Snyder. Analytical and numerical parameter extraction for compact modeling of thermoelectric devices. - *International Journal of Heat and Mass Transfer*, 60, 689 (2013)
- Георгиев, Й., Л. Анастиева. Електронен часовник, захранващ се от възобновяем енергиен източник и сверяващ се от RDS на радиото. - *Годишник на У-т „Проф. д-р Ас. Златаров“*, 2013, т.XLII (1), 97-99.
Georgiev, Y., L. Anestieva. Elektronen chasovnik, zhranvasht se ot vyzobnovyaem energien iztochnik i sverjavasht se ot RDS na radioto. - *Godishnik na U-t "Prof. d-r As. Zlatarov"*, 2013, t.XLLII (1), 97-99.

МЯСТО НА УДАРА ПРИ ПЪТНО ТРАНСПОРТНО ПРОИЗШЕСТВИЕ

Жулиета Едрева, Юлиан Петров, Станчо Едрев

POINT OF IMPACT IN MOTOR VEHICLE ACCIDENTS

Julieta Edreva, Yulian Petrov, Stancho Edrev
E-mail: yulipetrov@abv.bg

ABSTRACT

This paper investigates how to precisely determine the point of impact in collision accidents involving motor vehicles. Several examples of various accidents are described. The work will facilitate expert reports.

Key words: *point of impact, motor vehicle accident, pedestrian accident*

ВЪВЕДЕНИЕ

При разследване на пътнотранспортно произшествие (ПТП) от основно значение за определяне механизма на произшествието е правилното определяне мястото на удара.

В специализирана литература [1, 2] се дават различни определения и описания на мястото на удара - като процес, като контактна повърхност, като точка.

Мястото на удара следва да се разглежда като точката на първото съприкосновение между две моторни превозни средства (МПС) (МПС и препятствие или МПС и пешеходец), проектирана върху пътното платно (или терена, ако е настъпило извън път). Отбелязва се като окръжност на мащабната скица с център точка с координати по дължината и напречно на пътното платно спрямо ориентир. В действителност първото съприкосновение никога не е точка. Винаги контактуващите повърхнини са с определена площ. Мястото на удара се отбелязва като център на тези контактни повърхнини.

Много важно е мястото на удара да е определено с голяма точност, за да се направят коректни анализи и верни изводи за причините за настъпване на ПТП и възможността за предотвратяване. Основната задача на експерта е да изследва имал ли е техническа възможност водачът да спре преди мястото на удара.

Ако скоростта е била превишена за съответния пътен участък, задължително се изследва могъл ли е водачът да спре преди мяс-

тото на удара, ако е спазвал ограничението на скоростта.

При удар на два автомобила с висока скорост след първото съприкосновение те извършват сложни движения, получават значителни деформации и се установяват в покой на места, отдалечени от мястото на удара. Понякога е много трудно да се определи точното място на удара. Следва да се има предвид траекторията на движение на двата автомобила непосредствено преди сблъсъка, първите паднали отломки от автомобилите, следите от гуми, задиранията по пътното платно от деформирани части от автомобилите, изпаднали вещи, обувки от пешеходец и др. Свидетелските показания са последното нещо, с което експертът се съобразява при определяне мястото на удара. Те са отражения на субективните възприятия на обективната действителност и понякога се разминават значително с фактическата обстановка. При ПТП очевидците са подложени на стрес и възприемат преувеличено и неточно събитията, скоростите, разстоянията. Експертът следва да работи с детайлен мащабен чертеж, на който са нанесени много точно всички следи, находки, МПС върху пътното платно и извън него.

Целта на настоящата статия е да се дадат примери с определяне мястото на удара в няколко различни ситуации.

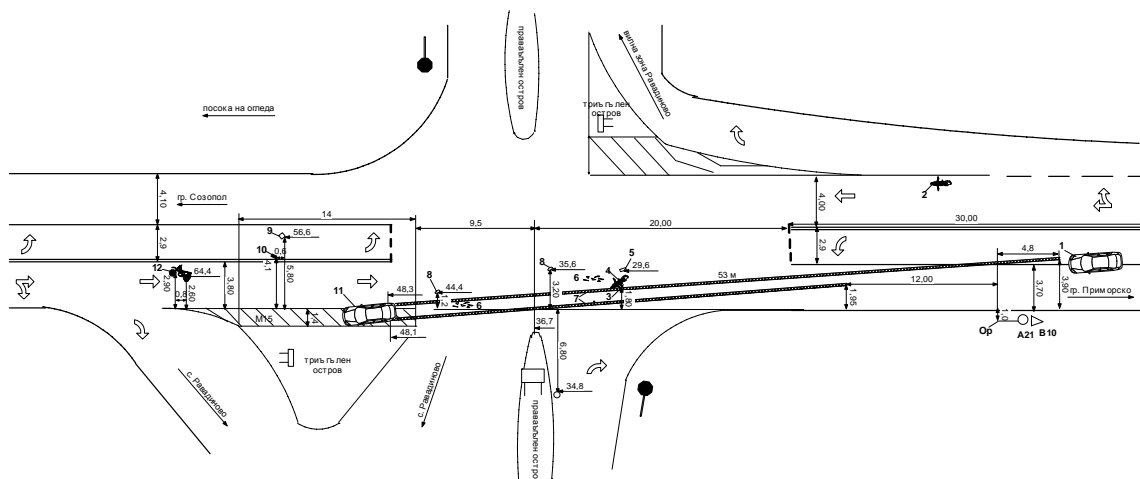
ИЗЛОЖЕНИЕ

Определяне мястото на удара в кръстовище между лек автомобил и мотопед

Мястото на удара между автомобила и мотопеда е определено по следните данни:

- мотопедът завивал наляво пред автомобила;
- по направлението на спирачните следи на автомобила;

- деформациите на автомобила в предната крайна дясна част над десния фар;
- деформациите по мотопеда около средната лява част;
- травмите на мотопедиста - счупена лява подколеница;
- първите паднали предмети след удара (калник от мотопеда);
- крайните местоположения на автомобила и мотопеда;
- свидетелските показания.



Фиг. 1. Мащабна скица на удар лек автомобил - мотопед

На фиг.1 е показана мащабна скица със следните означения:

Ор – ориентир (стълб с поставени пътни знаци А21 и В10);

- 1 – посока на движение на л.а. Дачия Логан преди ПТП;
- 2 – посока на движение на мотопед Малагути 50 преди ПТП;
- 3 - място на удара;
- 4 – местоположение на мотопед Малагути 50 в мига на удара;
- 5 - калник от мотопед;
- 6 - отломки;
- 7 - спирачни следи от л.а. Дачия Логан;
- 8 - джапанка;
- 9 - част от мобилен телефон;
- 10 - несесер;
- 11 - крайно местоположение на л.а. Дачия Логан;
- 12 - крайно местоположение на мотопед Малагути 50.

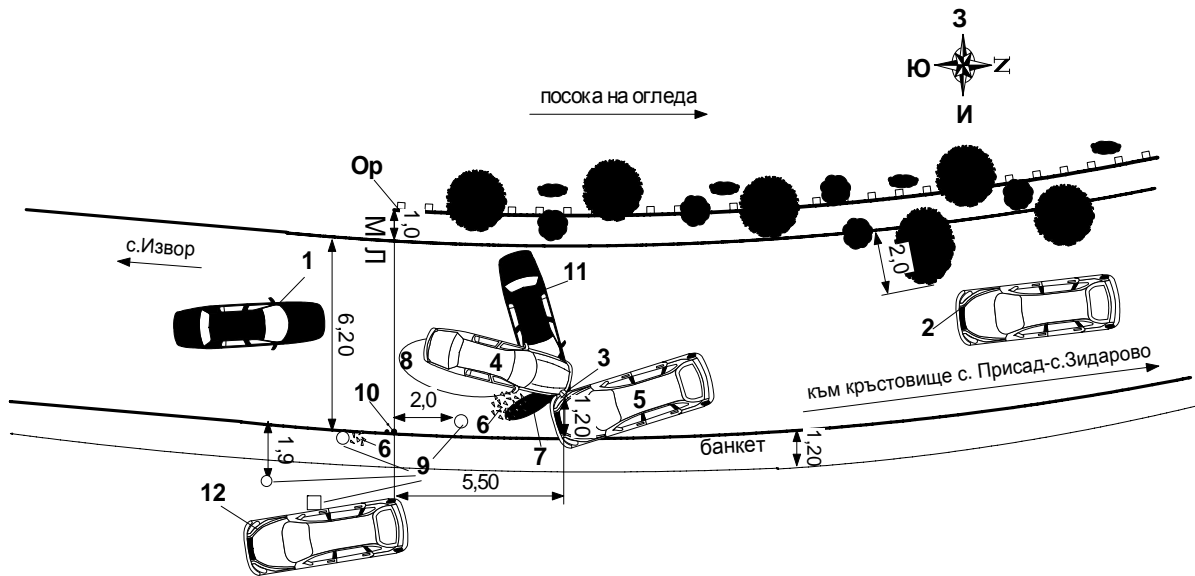
Определяне мястото на удара между два леки автомобила при ограничена видимост от завой и храсти

Мястото на удара между двата автомобила е определено по следните данни:

- посока на движение на двата автомобила преди ПТП;
- мястото с концентрация на отломки и теч;
- деформациите на двата автомобила в предните десни части;
- крайните местоположения на двата автомобила;
- свидетелските показания.

На фиг. 2 е показана мащабна скица със следните означения:

- Ор – ориентир (края на мантинела);
- 1 – посока на движение на л.а. Мерцедес С 320 ЦДИ преди ПТП;
 - 2 – посока на движение на т.а. Тойота Хайлюкс преди ПТП;
 - 3 – място на удара;



Фиг. 2. Мащабна скица на удар между два автомобила

4 – местоположение на л.а. Мерцедес в мига на удара;

5 – местоположение на т.а. Тойота Хайлукс в мига на удара;

6 – отломки от стъкла и пластмаса;

7 - теч от л.а. Мерцедес;

8 - голяма дупка на пътя;

9 - части от двата автомобила;

10 - капки кръв;

11- крайно местоположение на л.а. Мерцедес;

12 - крайно местоположение на т.а. Тойота Хайлукс.

Определяне мястото на удара между лек автомобил и пешеходец

Мястото на удара между автомобила и пешеходец е определено по следните данни:

- автомобилът преди ПТП завършил маневра обратен завой и се е намирал в края на пешеходната пътека с предната си част;

- пешеходецът пресичал пътното платно по пешеходната пътека отдясно наляво пред автомобила;

- следите от пръсти по лявата част на предния капак на автомобила;

- травмите на пострадалия – фрактурата на външен кондил на големия пищял на левия крак;

- мястото, където са намерени следи от кръв от пешеходеца;

- крайното местоположение на автомобила;

- свидетелските показания.

На фиг. 3 е показана мащабна скица със следните означения:

Ор – ориентир (пътен знак "Синя зона");

1 – посока на движение на л.а. Шкода Фабия преди ПТП;

2 – посока на движение на пешеходеца преди ПТП;

3 - място на удара;

4 – местоположение на л.а. Шкода Фабия в мига на удара;

5 – метална ограда;

6 - петна от кръв;

7 - крайно местоположение на л.а. Шкода Фабия;

8 - паркирани автомобили.

- свидетелските показания.

На фиг. 4 е показана мащабна скица със следните означения:

Ор – ориентир (североизточен ъгъл на сграда „Тахо Венци“)

1 – местоположение на л.а.Форд Транзит в момента на удара ;

2 – посока на движение на пешеходеца преди ПТП;

3 – място на удара;

4 – следи от триене по асфалта;

5 – петно от кръв;

6 – дясна маратонка;

7 – лява маратонка

8 – местоположение на л.а. Форд Транзит по време на огледа.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Правилното определяне мястото на удара при пътнотранспортни произшествия е от основно значение за разследване причините за настъпването и възможността за предотвратяване. Показаните мащабни скици могат да бъдат използвани и за създаване на реални симулационни модели с помощта на Matlab GUIDE [3].

ЛИТЕРАТУРА

1. Ангелов, А., Д. Петков. Ръководство за експертно разследване на пътно-транспортно произшествие. София, 1985

2. Гелков Ж., Sokolovski, D. V. and V. A. Druz. Introduction in the Theory of Heterogeneous Catalysis, Vishaja Shcola, Moscow, 1981, p. 79.

3. Petrov Y., L. Staneva, S. Edrev. *Modelling of Passive System of Quarter Car Model with Matlab in Relation to Seminar Exercises in Theory of Automobile, vol. 1*, 2015.

REFERENCES

1. Angelov, A., D. Petkov. *Rakovodstvo za ekspertno razsledvane na patno-transportno proizshestvie*. Sofia, 1985

2. Гелков Ж., Sokolovski, D. V. and V. A. Druz. Introduction in the Theory of Heterogeneous Catalysis, Vishaja Shcola, Moscow, 1981, p. 79.

3. Petrov Y., L. Staneva, S. Edrev. *Modelling of Passive System of Quarter Car Model with Matlab in Relation to Seminar Exercises in Theory of Automobile, vol. 1*, 2015.

ИЗГРАЖДАНЕ НА ИЗСЛЕДОВАТЕЛСКА СТРАТЕГИЯ ЗА ПРОУЧВАНЕ НА НУЖДИТЕ И ЗАВИСИМОСТТА НА НЕЗРЯЩИТЕ ХОРА ОТ ОПТОЕЛЕКТРОННИ СРЕДСТВА ЗА ЗАЩИТА

Диана Илиева

BUILDING A RESEARCH STRATEGY TO STUDY THE NEEDS AND DEPENDENCE OF BLIND PEOPLE ON OPTOELECTRONIC REMEDIES

Diana Ilieva

E-mail: ilieva_diana@abv.bg

ABSTRACT

The paper focuses on the design of a decision model to build research strategy about the needs and dependence of blind people on optoelectronic remedies. The object of study are people from the Union of the Blind in Bulgaria: their social status, their skills to cope alone, their need for technical means for movement in urban environment, and prioritization of dangers. The poll used an indirect questionnaire type interview which consists of 15 questions.

Key words: blind people, optoelectronic, check-list, variables

ВЪВЕДЕНИЕ

По данни на Световната търговска организация, хората с увреждания са приблизително 10% от населението на всяка държава. Днес те представляват над 15% от населението на Европейския съюз. Тази немалка част от хората също имат право на пълноценен и щастлив живот, изпълнен с достойнство и уважение. Българите с тази съдба имат проблеми със своята мобилност и комуникация, в резултат на което водят затворен живот, изпълнен с множество затруднения. Защита и обгрижване те получават предимно от семействата си, а тези в по-напреднала възраст остават безпомощни в ситуации на нужда и се налага да разчитат на познати и приятели. Силно са ограничени възможностите им за свободно придвижване, което от своя страна още повече влошава шансовете им за участие в социалния и културния живот на обществото.

Съществуващите придобивки в общественния сектор за хората с увредено зрение са: тротоари с релефни плочки, обозначаващи спирка и край на тротоара; светофари, които издават звук при зелена светлина; говорещи устройства като термометри [3], калкулатори, часовници, апарати за кръвно и др.

В съвременните условия на живот особено важно за хората със зрителни проблеми е тях-

ната мобилност, спомагаща за интеграцията им в обществото. Най-разпространеното средство за помощ на незрящите хора в България като средство за придвижване е белият бастун. Спорен е въпросът колко хора го използват. Екстремното развитие на техниката и по-специално на електрониката дава възможност на иноваторите да бъдат създадени подходящи електронни устройства, улесняващи ежедневието на незрящите. В научни форуми и конференции се представят устройства и апаратури, създадени с цел безопасен преход в градска среда, но слепите хора не използват нито едно от тях.

Създадените технически средства за помощ на незрящите не намират приложение по различни причини – висока цена; ограничение с определен маршрут; възрастните хора не могат да се справят със съвременната техника, и други подобни. Високата цена или недостатъчно високи потребителски качества са основната причина за незаинтересоваността на незрящите към тези технически средства за помощ. Възниква нужда да бъде проучен профилът на незрящите хора с цел техническите средства за помощ да бъдат съобразени с тях и техните изисквания.

Целта на статията е да представи всички променливи, необходими за изграждането на анкета, която да предостави информация за

профила на незрящите хора, техните потребности и финансови възможности.

МЕТОДОЛОГИЯ

Респондентите се избират чрез случаен подбор в района на Дружеството на слепите в гр. Бургас, като анкетата се попълва само тези, които са с над 70% инвалидност.

➤ Обект на изследването са хора от Съюза на слепите в България.

➤ Предмет на изследването е социалният статус на респондентите, уменията им да се справят без чужда помощ, нуждата от технически средства за помощ в бита и за преход в градска среда, подреждане по приоритети на опасностите за тях.

➤ Изследването се провежда в границите на гр. Бургас, където има 264 човека, регистрирани в Съюза на слепите.

➤ Целта е да се направи проучване, което да конкретизира нуждите от технически средства за помощ (ТСП) на група от нашето общество с над 70% инвалидност. При създаването на ТСП е необходимо да се знае профилът на потребителя, който ще го използва като физически, финансов и интелектуални възможности. Трябва да се знае за коя опасност има най-голяма нужда от ТСП.

➤ Задачи

1. Проучване за възраст.

Възрастта на респондента дава информация за способността му да се ориентира в научните новости и как се справя с високите технологии.

2. Степен на образование.

Широкият мироглед на съвременния човек създава стремеж към знания и повишаване на образованието. При евентуални трудности и проблеми, при възникване на нови идеи, такъв тип хора посещават повече институции и административни сгради. Техните маршрути на придвижване са разнообразни.

3. Доходи.

Доходите на респондентите са от съществено значение за получаване на информация за техните финансови възможности. Това трябва да се има предвид при определяне себестойността на ТСП с цел избягване на излишно оскъпяване.

4. Ежедневие.

В зависимост от това какъв е процентът на респондентите, напускащи често дома си, могат да се направят изводи до каква степен има

нужда от създаването на ТСП за придвижване и ориентиране в градска среда.

5. Умения за самостоятелно справяне в дома и извън него.

От информацията в този аспект може да се направи извод за ориентация и помощ в дома или за извън дома има по-голяма нужда от ТСП.

6. Да се проучи какъв вид опасност биха предпочели респондентите да избегнат чрез ТСП, като те бъдат подредени по приоритети.

Отговорът на този въпрос дава информация за конкретната необходимост на респондента.

ПРОМЕНЛИВИ

Допитването като инструментариум използва помощта на непряка анкета тип интервю, състояща се от 15 въпроса. Променливите, които участват в изграждането на модела на анкетата, се класифицират като дихотомични, преки и тип „меню” [2]. При дихотомните променливи се предлагат само два възможни отговора. Типичен пример за дихотомна променлива е полът [4].

За всяка една променлива ще бъде представена съответната анкетна конструкция, чрез която да се осъществи набирането на необходимата статистическа информация [1].

Променлива 1: Какъв е Вашият процент инвалидност?

1.1. До 70%.

1.2. (от 71 до 80)%.

1.3. (от 81 до 90)%.

1.4. (от 91 до 99)%.

1.5. 100%.

Целта на въпроса е да се разбере колко са напълно незрящите, нуждаещи се от помощ за придвижване и ориентация.

Променлива 2: Вие сте:

2.1. Мъж.

2.2. Жена.

Има за цел да се съобрази бъдещият дизайн на оптоелектронните средства за защита с пола на притежателя.

Променлива 3: Вашата възраст е:

3.1. Под 18 год.

3.2. (18 – 25) г.

3.3. (26 – 35) г.

3.4. (36 – 45) г.

3.5. (46 – 55) г.

3.6. (56 – 65) г.

3.7. над 66 г.

Цели се да бъде уточнена преобладаващата възрастова група, от която зависи опростено или многофункционално трябва да бъде устройството за помощ.

Променлива 4: Вашето завършено образование е:

- 4.1. Без образование.
- 4.2. Начално.
- 4.3. Средно.
- 4.4. Висше – бакалавър.
- 4.5. Висше – магистър.
- 4.6. Висше – доктор.

Степента на образование предполага до колко социално активна е личността.

Променлива 5: Вашите доходи са от:

- 5.1. Наеми, ренти и др.
- 5.2. Надомна работа.
- 5.3. Заплат
- 5.4. Собствена фирма.
- 5.5. Социални помощи, пенсия.

Цената на продукта трябва да е съобразена с покупателната способност на потребителя. Това е причина да се конструира помощно средство с ниска себестойност.

Променлива 6: Как определяте материалното си състояние?

- 6.1. Беден.
- 6.2. Не толкова беден.
- 6.3. Средно състояние.
- 6.4. Не съвсем богат.
- 6.5. Богат.

Целта на въпроса е да се установи до колко са склонни анкетираните да отделят финанси за допълнително помощно средство.

Променлива 7: Умеете ли да се справяте сам/а в дома без чужда помощ?

- 7.1. Да.
- 7.2. Не.

Този и следващият въпрос имат за цел установяването на точната нужда на незрящите.

Променлива 8: Умеете ли да се справяте сам/а извън дома без чужда помощ?

- 8.1. Да.
- 8.2. Не.

Променлива 9: Колко често напускате дома си?

- 9.1. Всеки ден.
- 9.2. Два – три пъти седмично.
- 9.3. Веднъж седмично.
- 9.4. При необходимост (по-малко от веднъж седмично).

Целта на този въпрос е да се установи какъв процент са хората, нуждаещи се от мощно средство извън дома.

Променлива 10: Когато излизате извън дома, каква помощ използвате? (Може да изберете повече от едно.)

10.1. Придружител – роднина, живеещ с Вас.

10.2. Придружител – служебно лице.

10.3. Придружител – приятел.

10.4. Куче-водач.

10.5. Сензорни очила за незрящи.

10.6. Бял бастун.

10.7. Не ползвам придружител.

10.8. Друго средство (моля напишете какво)

Въпросът цели да бъде установено до каква степен са навлезли техническите средства за помощ в живота на незрящите.

Променлива 11: Къде имате по-голяма нужда от помощ или помощни средства?

11.1. У дома.

11.2. Извън дома.

11.3. Навсякъде.

Това е въпрос, целящ да се конкретизира необходимостта.

Променлива 12: Ако имате технически средства, улесняващи ориентирането Ви, бихте ли ги ползвали?

12.1. Да.

12.2. Не.

Въпросът има за цел да се установи до колко са склонни анкетираните да се доверят на техниката, за да осигурят своята сигурност и да повишат адаптацията си към околния свят.

Променлива 13: Моля, номерирайте посочените препятствия по-долу по степен на важност, като № 1 е това, за което имате най-голяма нужда от помощно техническо средство.

13.1. Преодолимо възвишение на пътя, предизвикващо спъване (стъпало, бордюр).

13.2. Преодолимо снижение на пътя на долу (бордюр, малка дупка).

13.3. Непреодолимо високо препятствие (стена, витрина, голям предмет).

13.4. Непреодолимо дълбока дупка (трап).

13.5. Светофар.

13.6. Пресичане на път с използване на пешеходна пътека.

13.7. Горещ обект (опасност от изгаряне).

13.8. Препълване на съд с течност (опасност от късо съединение или създаване на условия за подхлъзване).

13.9. Номерация на градския транспорт (създаване на условия за дезориентиране).

Въз основа на отговорите на този въпрос ще бъде изчислен тегловен коефициент на оптоелектронните средства за защита.

Променлива 14: Желаете ли да бъдете информирани за резултатите от настоящото изследване?

15.1. Да.

15.2. Не.

Този въпрос засвидетелства уважение към анкетираните. Желаетите ще бъдат запознати с получените резултати.

1. Хипотези за фактическо състояние.

1.1. Повече от половината незрящи са над 65 години.

1.2. Предвид възрастта на тези хора, се очаква почти всички от тях да имат доходи само от своите пенсии.

1.3. Социалната и икономическата политика в нашата държава предполага, че степента на образование на незрящите се ограничава до средно образование.

1.4. Незрящите напускат дома си не повече от 1 път седмично.

1.5. Може да се предположи, че хората от тази група на нашето общество имат нужда от ТСП, което да ги предупреждава предимно за опасности в дома.

2. Хипотеза за причините.

2.1. Причините за слепота са различни, но най-голям е процентът на ослепяване в резултат на болести, които се развиват в зряла възраст. От това следва, че пълна слепота се получава в предпензионна и пенсионна възраст.

2.2. Възможностите, които предлага нашата държава за работа на незрящите, са ограничени. Това предполага, че след като получат социална пенсия, тези хора не полагат усилия да търсят работа и не работят.

2.3. Тежката икономическа обстановка в България принуждава родителите на незрящите деца да работят предимно за насъщния и финансови средства за необходимите допълнителни грижи за детето не достигат.

Това е една от причините тези деца да нямат никакво или да имат само основно образование. Зрителните проблеми в следствие на болест се появяват в юношеска възраст и това е пречка за продължаване на образованието след средно.

2.4. Невъзможността за ориентация, страхът от неизвестното поставя незрящите в ситуация на домашен арест. Това предполага излизане от дома само по необходимост. Малка част от слепите хора имат смелостта да напуснат сами дома.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Показателите за подходите и факторите в изградения концептуален изследователски модел са специфично развитие за настоящото изследване след проведено мащабно предварително проучване.

Съобразно целта на изследването, анкетното проучване е ориентирано към проектиране и създаване на ТСП предвид нуждите и възможностите на незрящите хора.

ЛИТЕРАТУРА

1. Бинева, В. Анкетно изследване на връзката между избора на доставчик и усъвършенстване на бизнес процесите в организацията. - *Годишник на университет „Проф. д-р Асен Златаров” - Бургас*, 2007, т. XXXVI (1), с. 112-118

2. Желев, С. Маркетингови изследвания. УИ „Стопанство“, София, 1995

3. Илиева, Д., А. Дамянов, И. Беловски. Термопредупредително средство за незрящи. - *Годишник на университет „Проф. д-р Асен Златаров” - Бургас*, 2013, т. XLII (1), с. 89

4. Спасова, Р. Статистически методи в изследователската дейност. София, УНСС. - <http://drugi.dokumentite.com/art/statisticheski-metodi-v-izsledovatelската-deynost/82579/p4>

5. Стойкова-Къналиева, А., М. Георгиева, Обща теория на статистиката, Мартилен, София, 1995.

REFERENCES

1. Bineva 2007: Bineva, V. Anketno izsledvane na vrazkata mezhdu izbora na dostavchik i usavarshenstvane na biznes protsesite v organizatsiyata. - *Godishnik na universitet „Prof. d-r Asen Zlatarov”-Burgas*, 2007, т. XXXVI (1), p. 112-118.

2. Zhelev 1995: Zhelev, S. Marketingovi izsledvania. - *UI Stopanstvo*, Sofia, 1995.

3. Ilieva 2013: Ilieva, D., A. Damyanov, I. Belovski. Termopredupreditelno sredstvo za nezryashti. - *Godishnik na universitet „Prof.d-r Asen Zlatarov”-Burgas*, 2013, т. XLII(1), p. 89.

4. Spasova : Spasova, R., Statisticheski metodi v izsledovatelската deynost, UNSS, <http://drugi.dokumentite.com/art/statisticheski-metodi-v-izsledovatelската-deynost/82579/p4>.

5. Stoykova-Kanalieva 1995: Stoykova-Kanalieva, A., M. Georgieva, Obshta teoria na statistikata. - *Martilen*, Sofia, 1995.

АНКЕТНО ИЗСЛЕДВАНЕ НА НУЖДИТЕ И ЗАВИСИМОСТТА НА НЕЗРЯЩИТЕ ХОРА ОТ ОПТОЕЛЕКТРОННИ СРЕДСТВА ЗА ЗАЩИТА

Диана Илиева

SURVEY OF THE NEEDS AND DEPENDENCE OF BLIND PEOPLE ON OPTOELECTRONIC REMEDIES

Diana Ilieva

E-mail: ilieva_diana@abv.bg

ABSTRACT

The article focuses on the results of a survey on the needs and the dependence of blind people on optoelectronic remedies. The object of study are people from the Union of the Blind in Bulgaria: their social status, their skills to cope alone, their need for technical means for movement in urban environment, and prioritization of dangers. The poll used an indirect questionnaire type interview which consists of 15 questions.

Key words: blind people, optoelectronic, check-list, variables

ВЪВЕДЕНИЕ

В резултат на бързите темпове на развитие на електрониката е създадена възможност за разработване на технически средства за подпомагане на незрящите хора в тяхното ежедневие. Известни са публикации в български и международни конференции, в научно-технически списания и университетски годишници. Съюзът на слепите в България предоставя много малко от съществуващите такива системи и устройства на своите членове, които не се възползват от тях по различни причини. Възниква необходимостта да се направи проучване, в резултат на което да се оформи профил на незрящите и да се конкретизират техните нужди и възможности.

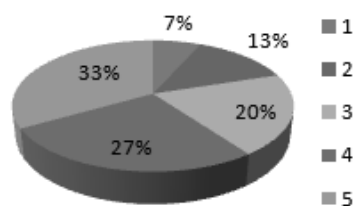
Проведено е анкетно проучване в Съюза на слепите в България – гр. Бургас, където са регистрирани 264 човека с документи от ТЕЛК. Интервюираните са избрани на случаен принцип. Допитването като инструментариум използва помощта на непряка анкета тип интервю, състояща се от 15 въпроса.

Целта на статията е да представи резултата от направеното анкетно проучване, като даде информация за профила на незрящите хора, техните потребности, финансови възможности и предпочитания.

АНАЛИЗ НА ПОЛУЧЕНИТЕ РЕЗУЛТАТИ

Първият от въпросите има за цел да даде яснота колко от анкетираните са напълно незрящи. Разпределението е следното:

33% от тях са със 100% инвалидност; 27% от респондерите са с инвалидност от 91% до 99%; 20% от респондерите са с инвалидност от 81% до 90% и 13% от респондерите са с инвалидност от 71% до 80%; 7% от анкетираните хора са с по-малко от 70% инвалидност (фиг.1).



Фиг.1. Инвалидност в проценти

1- до 70% инвалидност; 2 - (71÷80)%;
3- инвалидност (81÷90)%; 4- инвалидност
(91÷99)%; 5- инвалидност 100%;

Респондерите от първа, втора и трета група имат частична възможност да виждат през деня, но през нощта се нуждаят от помощ за ориентиране и придвижване. Напълно незрящите са от четвърта и пета група - 60% от

анкетирани. Това показва колко много хора са изолирани от нашия свят, пригоден за зрящи. Това е голяма група, която се нуждае от интеграция в обществото.

В зависимост от пола, външният вид на предпочитаното устройството може да е подходящо съобразен.

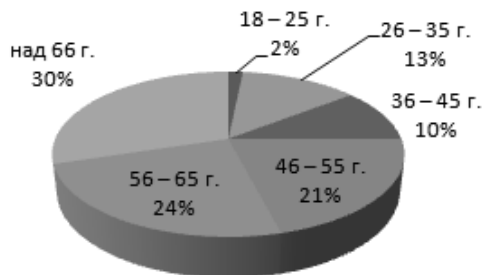


Фиг. 2. Разпределение по пол

Разпределението по пол е 43% жени и 57% мъже (фиг.2). От всички анкетирани, 14 човека на първо място са посочили, че имат най-голяма необходимост от термопредупредително устройство. От тях 11 са жени.

Респондерите, посочили на първо място, че имат най-голяма необходимост от средство, предупреждаващо за преливане, са 19 броя. От тях 14 са мъже. Резултатите показват, че средството, предупреждаващо за преливане, трябва да е насочено предимно към мъжете потребители.

За да бъде използвана дадена техника, тя трябва да е достъпна за потребителя от гледна точка на своята сложност. За тази цел е необходимо да се знае каква е възрастовата група на по-голямата част от потребителите.



Фиг. 3. Възраст

Анкетирани лица са на възраст 18 и повече години. Тяхното разпределение по възрастови групи е следното: от 18 до 25 г. – 2%, от 26 до 35 г. – 13%, от 36 до 45 г. – 10%, от 46 до 55 г. – 21%, от 56 до 65 г. – 24%, над 66 г. – 30%. Най-голям процент са респондентите над 66 г. (фиг.3).

Повечето от болестите на очите са възрастовозависими. Потвърждава се хипотезата, че най-големия процент незрящи са над 66 г., т.е. в пенсионна възраст. Тези хора излизат

рядко извън дома си и предвид тяхната възраст, техническите средства за помощ трябва да са много прости за употреба.

Групата от 18 до 25 г. предполага все още зависимости и помощ от родители. Възрастта от 26 до 35г. е тази, в която човек предимно се обучава – курсове, продължаване на образованието във ВУЗ или самостоятелно чрез четене на специализирана литература. Това е възрастта, която е все още лесно адаптивна към новостите и в която най-много се използват компютрите. Връзката с външния свят се осъществява чрез компютър и нуждата от излизане в градска среда е минимална.

Почти половината от респондентите (45%) са слепи хора в зряла възраст, т.е. от 46 до 56 год. Това са работоспособни хора с необходимост от социални контакти, но поради невъзможност за самостоятелно придвижване те са лишени от тях. В тази група има и работещи. Те също нямат възможност да отидат на работното си място сами и за тази цел ангажират предимно своите роднини.

Информацията за образованието на незрящите допълва техния профил по отношение на насочеността за приложение на изделиято.



Фиг. 4. Образование

Според степента на завършено образование, най-силно е представена групата на лицата със средно образование (42%). На следващите места се подреждат групите на респонденти с начално образование /до 4-ти клас/ (22%), без образование (14%), с висше - магистър (12%), и с висше - бакалавър (10%).

Тези резултати са показателни за ограничените възможности за повишаване на образованието на респондентите. Следователно, техническите средства за помощ, от които имат нужда тези хора, няма да са свързани с някаква специфична дейност, а по-скоро за адаптация в тяхното ежедневие.

Полезно е да се знае как чувстват своето материално състояние желаещите да използват тези технически средства. Информацията

е полезна като препоръка за определяне себестойността, следователно и цената на този тип техника.

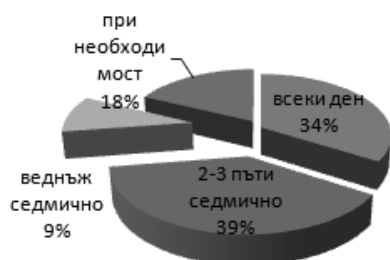
Всички респонденти получават социална пенсия. Допълнителни доходи имат само 14 човека (фиг.5) От тях 11 са наети работници/служители, двама имат собствена фирма, а един има допълнителни доходи от ренти от обработваеми земи. Пенсионери и безработни лица са 110. Социалната пенсия за инвалиди е крайно недостатъчна за съвременния стандарт на живот и тази финансова ограниченост лишава слепия човек от възможността да закупи техническо средство в помощ за своята ориентация и самостоятелно придвижване.



Фиг. 5. Доходи

Желание да притежават техническо средство за помощ са изразили 72% от респондерите, които са се определили като бедни.

Анкетираните, които се определят като не толкова бедни, са 25 човека, като 80% от тях желаят технически средства за помощ. Всички, които са определили материалното си състояние като средно, т.е. нито бедни, нито богати, са желаещи за технически средства за помощ.



Фиг. 6. Напускане на дома

За да се има предвид от какъв тип да бъде създадено помощно техническо средство, респондентите отговарят на въпроса: „Колко пъти напускате дома си през седмицата?“. В резултат на това се установи, че 39% напускат дома си 2-3 пъти седмично, а 34% излизат

всеки ден. По-малко са хората, които излизат само по необходимост (18%) и веднъж седмично (10%). От направения анализ се вижда, че повече от половината респонденти имат нужда от начин за самостоятелно безопасно придвижване, тъй като имат желание или им се налага да напускат дома си по-често.

Нуждата за общуване налага на слепите хора да потърсят чужда помощ. Необходимо е да се знае техният процент, за да се докаже необходимостта от оптоелектронни средства за защита.



Фиг. 7. Помощ при излизане от дома

Помощта, която използват незрящите, когато им се наложи да излязат извън дома си, е предимно на хората, с които живеят – 62% (фиг.7). Останалите се разпределят както следва: 9% използват бял бастун и 12% - приятел, когато им се наложи да излязат. Сами се справят 14% от респондерите. Това са хората, които имат възможност да виждат само през деня. Куче-водач или служебно лице като придружител използват само 1% от анкетираните. Никой от респондерите не ползва помощни технически средства при напускането на дома си. В резултат се установява, че само 23% от респондерите се справят сами в ежедневието си. Всички останали са зависими от свободното време и ангажиментите на други хора.

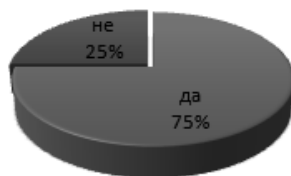
Какви устройства трябва да бъдат приоритет на иноваторите, отчасти дава отговорът на въпроса: „За къде имате по-голяма нужда от помощни средства?“.

Нуждаещите се от помощ преди всичко за придвижване извън дома са 60%. Да имат някакво улеснение въкъщи на първо място са посочили 17%, а за 23% от анкетираните еднакво важни са техническите средства за помощ и в дома, и навън (фиг. 8). Очевидно е, че по-потребни са техническите средства за извън дома.



Фиг.8. Необходимост от помощни средства?

Самостоятелното безопасно придвижване не е приоритет на някои незрящи. Те чувстват сигурност, когато са придружавани от друг човек. Полезно е да се установи техният процент, за да се обоснове производството на оптоелектронните средства за защита.



Фиг. 9. Желаети техн. средства за помощ

Респондентите, желаещи да притежават помощни технически средства, са 93-ма (75%). Останалите 25% се чувстват несигурни да излязат сами навън (фиг. 9). От тези 93 човека най-много хора са от възрастовата група (56-65) год. – 27%. Това е потвърждение, че този вид техника е необходима и ще се намерят инвеститори за реализацията ѝ. Индивидуалните инвеститори „играят“ важна роля в определяне на насоките за развитие на общественоекономическите отношения и тяхното непрекъснато регулиране. [2]

В следствие на анкетата се установи, че повече от 83% от респондерите от възрастови групи от 26 г. до 65 г. са желаещи да притежават технически средства за помощ. Тези от група 18-25 год. и от групата над 66 г. са разделени точно на 50%.

От всички респондери, които са казали „Да“ на техническите средства за помощ, най-много са от групата (56-65) год. – 26,9% От групата (46-55) г. са 23,7%. Не малък е и процентът на хората над 66 год. - 20,4%.

Обработката на отговорите на последната точка от анкетата („Моля, номерирайте посочените препятствия по степен на важност, като № 1 е това, за което имате най-голяма нужда от помощно техническо средство“), е направена посредством изчисления чрез семантично кодиране по деветстепенната скала на Саати. Докладът с резултатите е предста-

вен на Русенската научната конференция на 9-10 октомври 2015 година.

ИЗВОДИ

Належаща е нуждата от технически средства за помощ на незрящите.

Оптоелектронните средства за защита на незрящи (ОЕСЗН), които ще бъдат проектирани, трябва да бъдат:

1. С минимална сложност за потребителя, тъй като голяма част от ползвателите са над 56 год. и със средно образование.
2. За адаптация в околната среда извън дома и за придвижване в градски условия.
3. Максимално евтини, за да са достъпни за хората с тези нужди.

ЛИТЕРАТУРА

1. Бинева, В. Анкетно изследване на връзката между избора на доставчик и усъвършенстване на бизнес процесите в организацията. - *Годишник на университет „Проф. д-р Асен Златаров”- Бургас*, 2007, т. XXXVI (1), с.112-118
2. Бинева, В. Развитие на индивидуалните непрофесионални инвеститори. - *Академично списание „Управление и образование”*, том IX (1), Бургас, 2013, с. 147-153.
3. Желев, С. Маркетингови изследвания. УИ „Стопанство“, София, 1995.
4. Илиева, Д., А. Дамянов, И. Беловски. Термопредупредително средство за незрящи. - *Годишник на университет „Проф. д-р Асен Златаров”- Бургас*, 2013, т. XLII (1), с.89
5. Спасова, Р. Статистически методи в изследователската дейност. София, УНСС. - <http://drugi.dokumentite.com/art/statisticheski-metodi-v-izsledovatelската-deinost/82579/p4>
6. Стойкова-Къналиева, А., М. Георгиева, *Обща теория на статистиката*, Мартилен, София, 1995.

REFERENCES

1. Bineva 2007: Bineva, V., Anketno izsledvane na vrazkata mezhdu izbora na dostavchik i usavarshenstvane na biznes protsetite v organizatsiyata. - *Godishnik na universitet „Prof. d-r Asen Zlatarov”-Burgas*, 2007, t. XXXVI (1), s.112-118.
2. Bineva 2013: Bineva, V., Razvitie na individualnite neprofesionalni investitori. - *Akademichno spisanie „Upravlenie i*

obrazovanie”, 2013, Tom IX (1), s. 147-153, ISSN 1312-6121.

3. Zhelev 1995: Zhelev, S., Marketingovi izsledvania. - UI Stopanstvo, 1995.

4. Ilieva 2013: Ilieva, D., A. Damyanov, I. Belovski., Termopredupreditelno sredstvo za nezryashti. - Godishnik na universitet „Prof.d-r Asen Zlatarov”-Burgas, 2013, t.XLII(1), s.89.

5. Spasova: Spasova, R., Statisticheski metodi v izsledovatel'skata deynost. - UNSS, <http://drugi.dokumentite.com/art/statisticheski-metodi-v-izsledovatel'skata-deynost/82579/p4>.

6. Stoykova-Kanalieva 1995: Stoykova-Kanalieva, A., M. Georgieva, Obshta teoria na statistikata, Martilen, 1995.

ТЕХНОЛОГИЧНИ ВЪЗМОЖНОСТИ ЗА ПОДОБРЯВАНЕ СТРУКТУРНО-
МЕХАНИЧНИТЕ СВОЙСТВА НА НИСКОФУНКЦИОНАЛНИ МЕСНИ СУРОВИНИ
ЧРЕЗ БАКТЕРИАЛЕН ЕНЗИМЕН ПРЕПАРАТ

Диана Инджелиева

TECHNOLOGICAL MEANS FOR IMPROVEMENT OF THE STRUCTURAL AND
MECHANICAL PROPERTIES OF LOW FUNCTIONAL MEAT BY BACTERIAL ENZYME
PREPARATION

Diana Indzhelieva
E-mail: dindjelieva@abv.bg

ABSTRACT

The purpose of this study is to establish the possibilities for utilisation of a bacterial proteolytic enzymatic preparation Enzeco® neutral bacterial protease 160 K for the improvement of the structural and mechanical properties of low functional veal heart muscle. In order to determine the indices characterizing the structural and mechanical properties of heart muscle, the method of penetration by means of an automatic penetrometer has been used. To determine the tenderness, a combined press method and the filter paper method of Grau and Hamm have been used. It has been determined that the processing of low functional veal heart muscle tissue by the enzymatic preparation helps to decrease the structural and plastic strength and improve the tenderness.

Key words: meat, proteolytic enzymes, Enzeco® neutral bacterial protease 160 K

ВЪВЕДЕНИЕ

Частичната протеолиза с различни протеази е най-често използваният метод на ензимна модификация на протеините [10, 6]. Един от ефективните начини за подобряване на технологичните свойства на нискостойности месни суровини е използването на протеолитични ензимни препарати [7, 8].

Повечето изследователи установяват, че консистенцията на ензимно обработеното месо е по-добра от необработеното [4, 9].

Проведени са редица изследвания, в които са сравнени хидролизната способност на растителни и микробни ензимни препарати, като се посочват някои предимства на тези от микробен произход [2, 4, 7].

В тази връзка са и редица други изследвания върху говежда и рибна мускулна тъкан, които също потвърждават, че след ензимно обработване технологичните свойства на тази тъкан се подобряват [5, 8].

Целта на настоящата работа е да се установят възможностите за използване на протеолитичния ензимен препарат Enzeco® neutral

bacterial protease 160 K за телешка сърдечна мускулатура.

ЕКСПЕРИМЕНТ

При нашите изследвания е използван бактериалният протеолитичен ензимен препарат Enzeco® neutral bacterial protease 160 K.

Протеолитичният ензимен препарат има следната обща характеристика: сухо вещество – 8 %; пепелно съдържание – 28,12 % (спрямо сухо вещество); общо количество белтъчни вещества – 33,25 % (спрямо сухо вещество); протеолитична активност – 160 РС/g ензим; рН – оптимум – 7,0; температурен оптимум – 50°C; температура на инактивиране – 70°C.

За определяне влиянието на ензимния препарат върху структурно-механичните свойства на нискофункционални месни суровини е използвана телешка сърдечна мускулатура, взета непосредствено след месодобиването. Мускулната тъкан е шприцована с воден разтвор на ензимния препарат в концентрации 0,01%, 0,02%, 0,03% и 0,05 %. През изследвания период пробите са съхранявани при 0-4°C в продължение на 72 h. Едновременно са из-

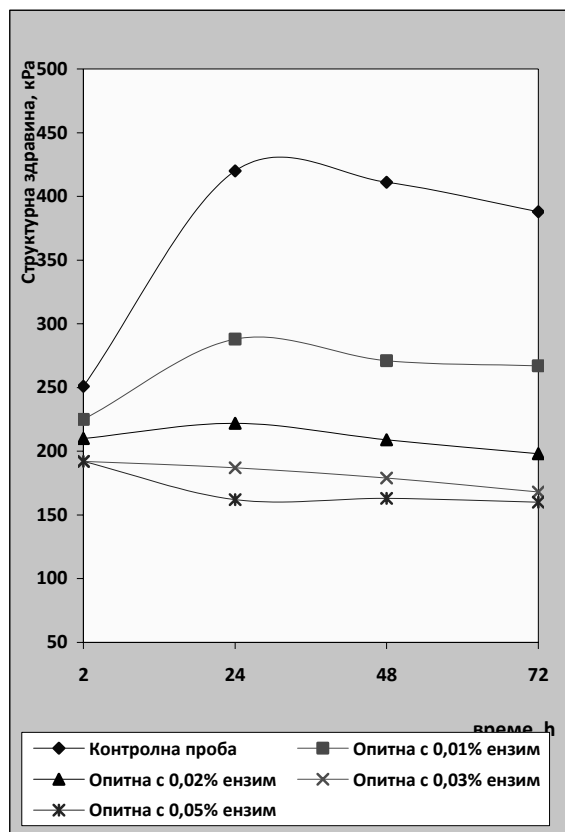
ледвани и контролни проби от говежда сърдечна мускулна тъкан, необработени с ензимния препарат. Изследванията са провеждани съответно на 2-рия, 24-ия, 48-ия и 72-ия час post mortem.

За определяне на показателите, характеризиращи структурно-механичните свойства на сърдечната мускулна тъкан (структурна и пластична здравина), е използван комбинираният пресметод и филтър-хартиеният метод, предложен от Grau и Hamm [1,3].

Статистическата обработка на получените данни е извършена чрез софтуерен продукт „STATPLUS 2009“.

РЕЗУЛТАТИ И ОБСЪЖДАНЕ

Резултатите относно установяване влиянието на протеолитичния ензимен препарат върху структурната здравина на говеждата сърдечна мускулна тъкан са отразени на фиг. 1.



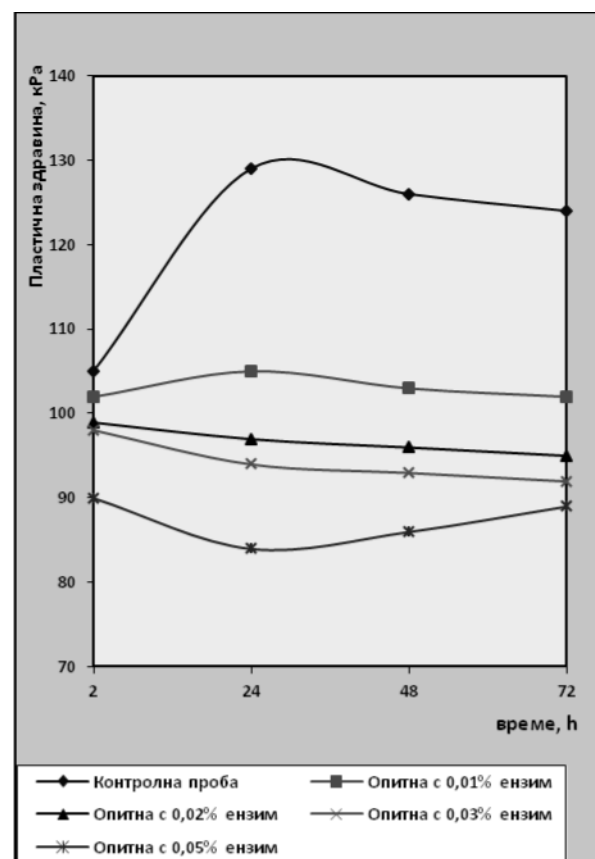
Фиг.1. Промени в структурната здравина на телешка сърдечна мускулна тъкан в зависимост от концентрацията на ензимния препарат и продължителността на въздействие

Те показват значителни различия между опитните (ензимно обработени) и контрол-

ните (необработени с ензим) проби. Установено е, че при всички проби с ензимно-обработена сърдечна мускулна тъкан се констатира намаляване на стойностите на структурната здравина в сравнение с неензимно обработената мускулатура.

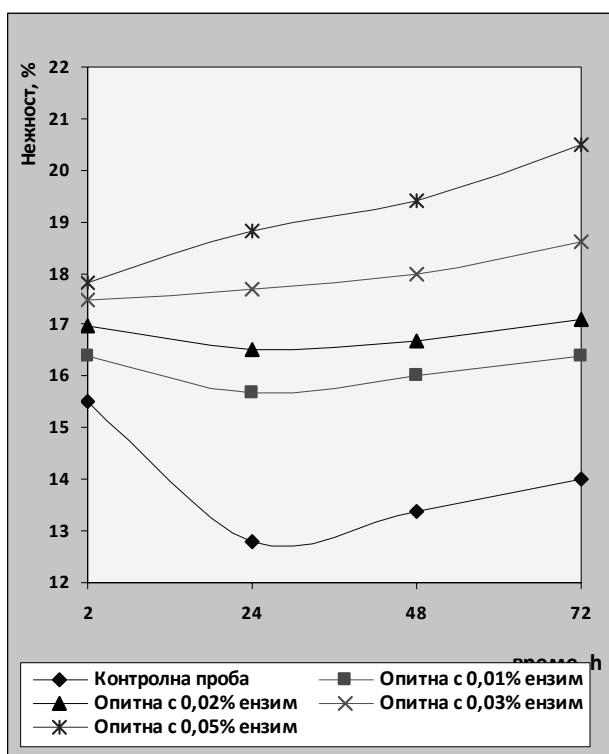
Тази констатация е особено ясно изразена при използване на по-високи концентрации протеолитичен ензимен препарат Enzeco® neutral bacterial protease 160 K (0,03% и 0,05 %).

Подобен е характерът на изменения и при показателя пластична здравина. На фиг. 2 е представена зависимостта между пластичната здравина на мускулната тъкан и факторите продължителност на въздействие и концентрация на ензимния препарат. Установена е тенденция към намаляване на стойностите на пластичната здравина при пробите от ензимно-обработена мускулна тъкан, която също е по-силно изразена при използване на концентрации на ензимния препарат 0,03% и 0,05 %.



Фиг.2. Промени в пластичната здравина на телешка сърдечна мускулна тъкан в зависимост от концентрацията на ензимния препарат и продължителността на въздействие

Считаме, че установеното намаляване на структурната и пластичната здравина на сърдечната мускулатура се дължи на обстоятелството, че ензимният препарат Enzeco® neutral bacterial protease 160 К спомага за разграждане на белтъците дезмин и α -акти-нин, локализиращи в z-линиите, както и на титина и небулина, намиращи се в гапфила-ментите на саркомерите, обуславящи структурната цялост и компактност на мускулните влакна. Според Taylor и други изследователи, тези белтъци се разграждат едва след твърде продължителен период на протичане на пост-морталните протеолитични процеси от калциевозависимите неутрални протеази, активиращи се след освобождаване на калциеви йони от т.нар. „терминални цистерни” на тубуларната система на сарко-плазматичния ретикулум и от други ендогенни ензими [10].



Фиг.3. Промени в нежността на телешка сърдечна мускулна тъкан

Резултатите от изследванията на показателя нежност на ензимно обработената телешка сърдечна мускулатура, представени на фиг.3, показват, че при опитните проби нежността е по-висока още на 2-рия час post mortem. През следващите часове на изследването тя се запазва значително по-висока от тази на контролните.

ИЗВОДИ

1. Обработването на нискофункционалната телешка сърдечна мускулна тъкан с протеолитичен ензимен препарат Enzeco® neutral bacterial protease 160 К съдейства за понижаване на структурната и пластичната здравина и подобряване на нежността ѝ. Това се дължи на разграждането на белтъците, изграждащи сложно организирани структури на миофибрилите на мускулните влакна под действието на ензима.

2. Посочените промени са по-ясно изразени при използването на по-високи концентрации от ензимния препарат 0,03% и 0,05 % с протеолитична активност 160 PC/g.

ЛИТЕРАТУРА

1. Вълкова-Йоргова, К. Ръководство за упражнения по „Технология на месните продукти”, УХТ – Пловдив, 2000, с. 109.

Valkova-Jorgova, K. Rakovodstvo za upravneniya po „Tehnologiya na mesnite produkti”, UHT – Plovdiv, 2000, s.109.

2. Инджелиева, Д. Изследване характеристиките на *Lactobacillus plantarum* в стартерни култури за сурово-сушени месни продукти. Дисертационен труд за ОНС “Доктор”, 2013, УХТ – Пловдив, с. 15.

Indzhelieva, D. Izsledvane harakteristikite na *Lactobacillus plantarum* v starterni kulturi za surovo-susheni mesni produkti. Disertatsionen trud za ONS “Doktor” (2013), UHT – Plovdiv, s.15.

3. AOAC. Official Methods of Analysis of the Association of Official Analytical Chemists, 11th ed., Washington, D. C., (1995), p. 253.

4. Ashie, I.N.A., T.L. Sorensen, and P.M. Nielsen. Effect of papain and a microbial enzyme on meat proteins and beef tenderness. *J. Food Sci.*, (2002), vol. 67, p. 2138-2142.

5. FDA. 1999. Carbohydrase and protease enzyme preparations derived from *Bacillus subtilis* or *Bacillus amyloliquefaciens*; Affirmation of GRAS status as direct food ingredients. 21 CFR. Part 184. Federal Register, 23 April (1999), vol. 64, No. 78, p. 19887-19896.

6. Foegeding, E.A. and D.K. Larick. Tenderization of beef with bacterial collagenase. *Meat Sci.*, (1986), vol. 18, p. 201-214.

7. McKeith, F.K., M.S. Brewer, and K.A. Bruggen. Effects on enzyme application on sensory, chemical, and processing characteristics

of beef steaks and roasts. *J. Musc. Foods.*, (1994), **vol.** 5, p. 149-164.

8. Miller, M.F., M.A. Carr, C.B. Ramsey, K.L. Crockett, and L. C. Hoover. Consumer thresholds for establishing the value of beef tenderness. *J. Anim. Sci.*, (2001), **vol.** 79, p. 3062-3068.

9. Qihe, C., H. Guoqing, J. Yingchun, and H. Hui. Effects of elastase from a *Bacillus* strain on

the tenderization of beef meat. *Food Chem.*, (2006), **vol.** 98, p. 624-629.

10. Taylor, R.G., G.H. Geesink, V.F. Thompson, M. Koohmaraie, and D.E. Goll. Is z-disk degradation responsible for postmortem tenderization. *J. Anim. Sci.*, (1995), **vol.** 73, p. 1351-1367.

ПОДОБРЯВАНЕ КАЧЕСТВЕНИТЕ ПОКАЗАТЕЛИ НА ТРАЙНИ КОЛБАСИ ЧРЕЗ ПРИЛАГАНЕ НА ПРОТЕОЛИТИЧЕН ЕНЗИМЕН ПРЕПАРАТ

Диана Инджелиева

IMPROVING THE QUALITY INDICATORS OF DURABLE SAUSAGES BY APPLYING PROTEOLYTIC ENZYME PREPARATION

Diana Indzhelieva

E-mail: dindjelieva@abv.bg

ABSTRACT

The effect of a bacterial proteolytic enzyme preparation upon the quality of durable cooked-smoked sausages has been investigated. It has been determined that the enzyme preparation improves the structure and plastic strength of the sausages. The purposeful proteolytic enzyme activity for the utilization in the production of durable cooked-smoked sausages is in the interval 21 PC/kg and 42 PC/kg of muscle tissue.

Key words: meat products, proteolytic enzyme preparation, bacterial proteases

ВЪВЕДЕНИЕ

За ускоряване на автолитичните процеси в месните суровини и подобряване на органолептичните им свойства са известни редица механични методи, които се основават на силно механично разрушаване и разхлабване на мускулната структура [6]. Голям интерес се проявява и към използването на електрическо стимулиране на месните трупове и обработването им с химически вещества.

Развитието на ензимологията разкри възможности за създаване на нови методи в технологията на месните продукти за ускоряване на биохимичните процеси в месото след добиването му, които подобряват технологичните и органолептичните му свойства [1,3,5].

В последните години широка известност като целесъобразен метод за ускоряване на протеолитичните процеси в месото получи обработването му с ензимни препарати [4,6].

Целта на настоящата работа е да се проучи влиянието на бактериен протеолитичен ензимен препарат Enzeco® neutral bacterial protease 160 К върху качеството на трайни варенопушени колбаси.

ЕКСПЕРИМЕНТ

Изследванията са проведени с бактериен протеолитичен ензимен препарат Enzeco® neutral bacterial protease 160 К с активност 160 PC/g. За целта са приготвяни трайни варенопушени колбаси с месо от ЕРД и свине съгласно действащите нормативи (БДС 18-86). Ензимният препарат се поставя заедно с осоляващите материали, разтворен в 200 cm³ солена разтвор през време на кутирането на месото от ЕРД. Използвани са различни концентрации ензимен препарат – 21, 42, 63 и 105 PC/kg мускулна тъкан. След обработване на месната маса на кутермашина в продължение на 3-4 min се добавя нарязаното на късове свинско месо и се кутира до получаване на частици с размери 4-5 mm. Приготвената пълнежна маса се напълва в изкуствени колбасни обвивки (кутизинови) с диаметър 50-60 mm. Оформените колбаси се обработват съгласно установената технологична схема, отцеждане: t = 10-12°C; φ = 75-80 %; продължителност 30-35 min; обжарване t = 70-90°C за 1,5 h; варене: t = 75-78°C за 1 h до достигане на температура в центъра на колбасите 72°C; опушване: t = 18-20°C за 72 h; сушене: t = 15-18°C; φ = 75-80 % за 8-10 d.

Паралелно са приготвяни контролни колбаси, в които месните суровини не са обработ-

тени с ензимен препарат. Проби за изследване са взети на 11-тия ден, когато процесът на сушене е приключен и колбасите са готови. Изследвано е влиянието на ензимния препарат Enzeco® neutral bacterial protease 160 K върху структурно-механичните свойства на колбасите, общата цетова характеристика и органолептичните им качества.

За определяне на структурната и пластичната здравина на колбасите е използван методът на пенетрация [2]. Изследванията са проведени с лабораторен автоматичен пенетрометър OFD. Промените в общата цетова характеристика са определени чрез записване на спектралните криви на отразената светлина на спектрофотометър PVE Unicam PU 8800 UV/vis в комбинация с компютър Hewlett – Packard 85B-USA. Цетовите координати са изчислени от спектрите по системата Hunter, ludd и Wyszecki.

Органолептичната оценка на продуктите е извършена анонимно от 9-членна дегустационна комисия. Оценката е в съответствие с използваната система за бална оценка по 9-балната скала, специализирана за органолептичен анализ на месо и месни продукти.

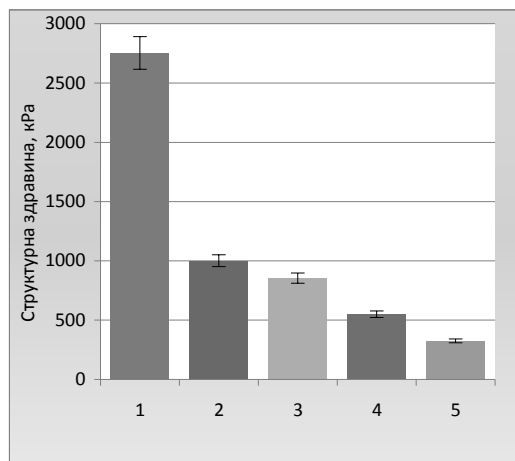
Статистическата обработка на получените данни е извършена чрез софтуерен продукт „STATPLUS 2009“.

РЕЗУЛТАТИ И ОБСЪЖДАНЕ

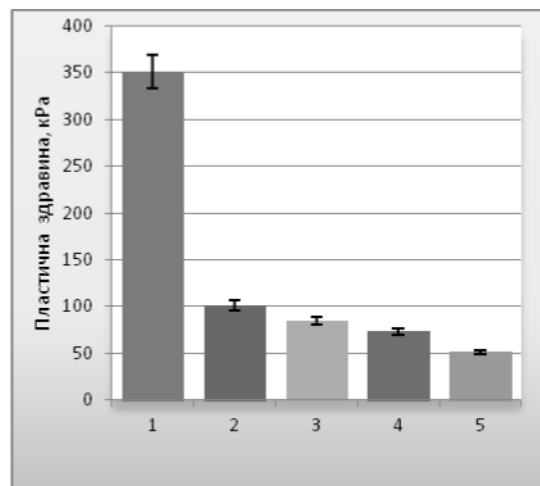
Структурно-механичните свойства на трайните варено-пушени колбаси, приготвени с използване на ензимен препарат Enzeco® neutral bacterial protease 160 K показват определена зависимост от концентрацията на използвания ензимен препарат.

От резултатите относно изследванията за определяне влиянието на ензимния препарат върху структурната здравина на готовите колбаси се вижда, че с увеличаване на концентрацията, респ. протеолитичната активност на използвания ензим, стойностите на структурната здравина се понижават (фиг. 1). Степента на понижаване на структурната здравина при използване на ензимен препарат с активност 21 PC/kg мускулна тъкан е 63,8 %, при ензим с активност 42 PC/kg е 64,4 %, а при използване на ензимен препарат с активност 105 PC/kg – 86,2 % в сравнение с контролните колбаси (фиг. 1).

Подобна е и тенденцията, която настъпва при показателя пластична здравина на колбасните продукти (фиг.2).



Фиг.1. Промени в структурната здравина на варено-пушени колбаси в зависимост от активността на използвания ензимен препарат 1-контрола (без ензим); 2-ензим с активност 21 PC/ kg; 3- ензим с активност 42 PC/kg; 4-ензим с активност 63 PC/kg; 5- ензим с активност 105 PC/kg.



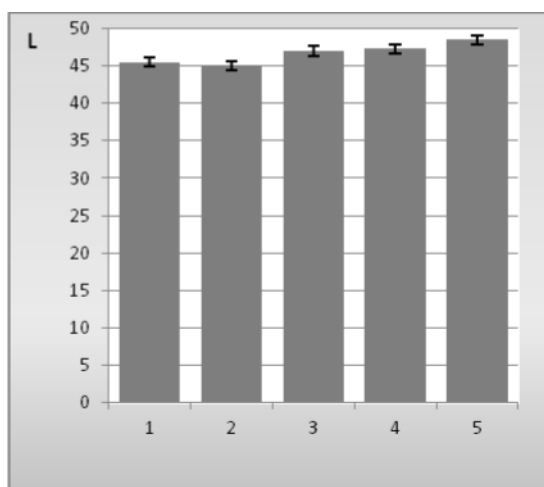
Фиг.2. Промени в пластичната здравина на варено-пушени колбаси в зависимост от активността на използвания ензимен препарат 1-контрола (без ензим); 2-ензим с активност 21 PC/ kg; 3- ензим с активност 42 PC/kg; 4-ензим с активност 63 PC/kg; 5- ензим с активност 105 PC/kg.

Анализът на получените резултати показва, че приложението на ензимния препарат Enzeco® neutral bacterial protease 160 K в на технологията на трайните варено-пушени колбаси съдейства за подобряване на структурно-механичните свойства на готовите колбасни продукти.

Предполагаме, че установеното подобряване на структурно-механичните свойства на

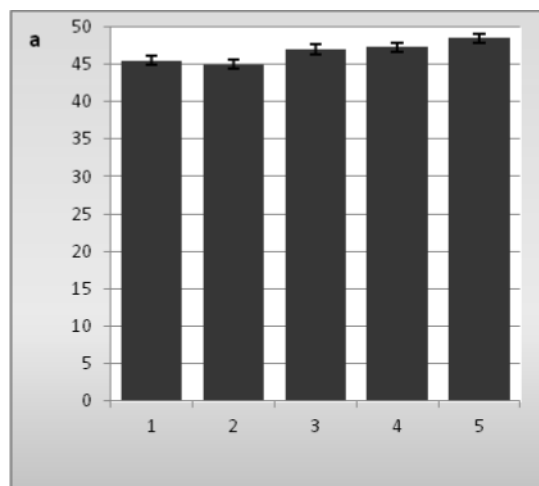
трайните варено-пушени колбаси се дължи на обстоятелството, че използваният от нас протеолитичен ензим спомага за разграждането на месните белтъци, включително и контрактилните, които в най-голяма степен обуславят структурната здравина и компактност на мускулните влакна. Считаме, че разграждането на структурните белтъци на мускулната тъкан е достатъчно, въпреки значително намаления период на технологична преработка, особено като се има пред-вид становището на Taylor, че същите се разграждат едва след твърде продължителен период на постморталните автолитични процеси от САФ или други ендогенни протеази [6].

При проучване влиянието на ензимния препарат Enzeco® neutral bacterial protease 160 К върху цветовата характеристика на изследваните колбасни продукти се установява, че стойностите за яркостта на цвета на разрезната повърхност на колбасите, произведени с използване на протеолитичен ензим, са по-високи само с около 1 % от тези на контролните (фиг.3).

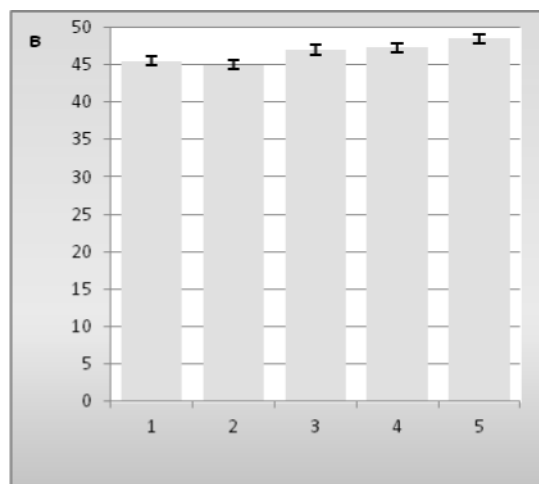


Фиг.3. Промени в яркостта (L) на варено-пушени колбаси в зависимост от активността на използвания ензимен препарат 1-контрола (без ензим); 2-ензим с активност 21 PC/ kg; 3- ензим с активност 42 PC/kg; 4-ензим с активност 63 PC/kg; 5- ензим с активност 105 PC/kg.

Стойностите, характеризиращи участието на червения (а) и жълтия (в) цвят при колбасите с използване на ензимен препарат, също показват липсата на достоверни различия в сравнение с контролните колбаси (без ензим) - фиг. 4 и 5.



Фиг.4. Промени в червения цвят (а) на варено-пушени колбаси в зависимост от активността на използвания ензимен препарат 1-контрола (без ензим); 2-ензим с активност 21 PC/ kg; 3- ензим с активност 42 PC/kg; 4-ензим с активност 63 PC/kg; 5- ензим с активност 105 PC/kg



Фиг.5. Промени в жълтия цвят (в) на варено-пушени колбаси в зависимост от активността на използвания ензимен препарат 1-контрола (без ензим); 2-ензим с активност 21 PC/ kg; 3- ензим с активност 42 PC/kg; 4-ензим с активност 63 PC/kg; 5- ензим с активност 105 PC/kg.

Установено е, че констатираните промени в цветовата характеристика на готовите колбаси не оказват съществено влияние върху техния външен вид. Това обстоятелство се потвърждава и от проведената органолептична преценка на трайните варено-пушени колбаси (табл.1).

Таблица 1. Органолептична оценка на варено-пушени трайни колбаси с използване на различни количества ензимен препарат.

Показатели	Контрола / без ензим /	Активност на ензимния препарат, PC/ kg мускулна тъкан			
		21	42	63	105
Консистенция	6,43±0,27	8,86±0,10	8,25±0,28	6,48±0,25	4,80±0,19
Сочност	6,00±0,20	8,91±0,09	8,17±0,27	6,01±0,29	5,15±0,26
Аромат	6,72±0,29	8,10±0,21	7,98±0,30	6,00±0,28	5,83±0,25
Вкус	6,72±0,28	8,57±0,31	8,00±0,31	6,73±0,27	5,36±0,25
Външен вид	8,80±0,20	8,97±0,10	8,41±0,28	8,01±0,20	7,69±0,25
Цвят	8,13±0,31	8,79±0,17	8,60±0,23	7,96±0,28	7,74±0,23
Обща оценка	7,20±0,19	8,82±0,18	8,41±0,26	7,16±0,22	6,30±0,14

Считаме, че използваният протеолитичен ензимен препарат не предизвиква дълбоки промени в мускулните пигменти, които да затрудняват протичането на процесите на цветообразуването в пълнежната маса за трайните варено-пушени колбаси под действие на нитритите по време на технологичната преработка.

Резултатите от органолептичната преценка показват, че при приложението на протеолитичния ензимен препарат се констатира определено подобряване на органолептичните свойства на готовите продукти (табл.1).

Най-добра обща оценка получават колбасните продукти, при приготвянето, на които са използвани 21 и 42 PC/kg ензимен препарат (съответно 8,82 и 8,41) в сравнение с контролните проби (7, 20). Това е най-добре изразено при консистенцията, сочността, аромата и външния вид на колбасните продукти.

ИЗВОДИ

1. При приложение на ензимния препарат Enzeco® neutral bacterial protease 160 K се подобрява консистенцията на колбасните продукти, което се дължи на разграждането на месните белтъци.

2. Ензимният препарат не предизвиква дълбоки промени в хромопротеидите на месните суровини, поради което не влияе върху протичането на процесите на цветообразуване в колбасите.

3. Целесъобразната протеолитична активност на ензима за интензифициране на процесите на зреене, респ. подобряване на органолептичните качества на трайни варено-пуше-

ни колбаси е в интервала 21 PC/kg и 42 PC/kg мускулна тъкан.

ЛИТЕРАТУРА

1. Инджелиева, Д. Изследване характеристиките на *Lactobacillus plantarum* в стартерни култури за сурово-сушени месни продукти. Дисертационен труд за ОНС “Доктор”, (2013), УХТ – Пловдив, с. 15.

Indzelieva, D. Izsledvane harakteristikite na *Lactobacillus plantarum* v starterni kulturi za surovo-susheni mesni produkti. Disertatsionen trud za ONS “Doktor” (2013), UHT – Plovdiv, s.15.

2. AOAC. Official Methods of Analysis of the Association of Official Analytical Chemists, 11th ed., Washington, D. C., (1995), p. 253.

3. FDA. Carbohydrase and protease enzyme preparations derived from *Bacillus subtilis* or *Bacillus amyloliquefaciens*; Affirmation of GRAS status as direct food ingredients. 21 CFR. Part 184. Federal Register, 23 April (1999), vol. 64, No. 78, p. 19887-19896.

4. Miller, M.F., M.A. Carr, C.B. Ramsey, K.L. Crockett, and L. C. Hoover. Consumer thresholds for establishing the value of beef tenderness. *J. Anim. Sci.*, (2001), vol. 79, p. 3062-3068.

5. Qihe, C., H. Guoqing, J. Yingchun, and H. Hui. Effects of elastase from a *Bacillus* strain on the tenderization of beef meat. *Food Chem.*, (2006), vol. 98, p. 624-629.

6. Taylor, R.G., G.H. Geesink, V.F. Thompson, M. Koohmaraie, and D.E. Goll. Is z-disk degradation responsible for postmortem tenderization. *J. Anim. Sci.*, (1995), vol. 73, p. 1351-1367.

Университет „Проф. д-р Асен Златаров“ – Бургас
ГОДИШНИК, Т. XLIV , КНИГА 1, 2015
ТЕХНИЧЕСКИ И ПРИРОДНИ НАУКИ

Assen Zlatarov University
ANNUAL, VOL. XLIV, BOOK 1, 2015
TECHNICAL AND NATURAL SCIENCES

Редакционна колегия:

проф. д-рн Маргарита Терзиева (главен редактор)
проф. д-р Валентина Терентиева (Красноярск, Русия)
доц. д-р Пенка Пеева
проф. д-р Заур Заврумов (Пятигорск, Русия)
проф. д-р Марина Янич (Ниш, Сърбия)
проф. д-рн Любомир Влаев
проф. Йордан Ников (Лил, Франция)
гл. ас. Иван Соколов

Технически сътрудник:
инж. Илиана Ишмериева

Дизайн и оформление:
Издателство “ЛИБРА СКОРП”
www.meridian27.com

Печатни коли: 6.75
Формат: 60/84/8

ISSN 1312-1359

Издание на:
УНИВЕРСИТЕТ “ПРОФ. Д-Р АСЕН ЗЛАТАРОВ”
www.btu.bg

Бургас, 2015

ISSN 1312-1359



9 771312 135001